

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-043909

(43)Date of publication of application : 14.02.1997

---

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

---

(21)Application number : 08-127097

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 22.05.1996

(72)Inventor : INABA KOJI  
KATO KAZUNORI  
HAYASE KENGO

---

(30)Priority

Priority number : 07145201    Priority date : 22.05.1995    Priority country : JP

---

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner which is excellent in fluidity, a frictional electrification property, and multi-sheet durability.

SOLUTION: In an electrostatic charge image developing toner with toner particles containing at least a binder resin, colorant, polarity resin, and release agent, the polarity resin is denatured by polycarboxylic acid of trivalence or more in one of its terminals and also it is 3 to 35 in acid value (mgKOH/g).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3332721

[Date of registration] 26.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-43909

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G	9/08
	9/08			3 2 1
				3 2 5
				3 3 1
				3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願平8-127097

(22) 出願日 平成8年(1996)5月22日

(31) 優先権主張番号 特願平7-145201

(32) 優先日 平7(1995)5月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 稲葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 加藤 一登

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 早瀬 堅悟

東京都品川区東品川1丁目6-21

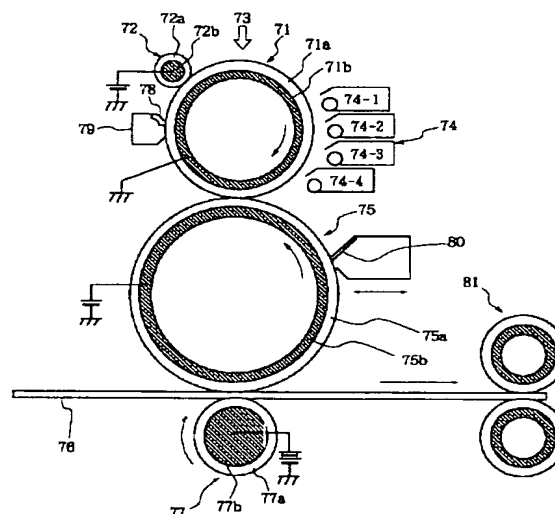
(74) 代理人 弁理士 丸島 儀一

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、流動性、摩擦帯電性、多数枚耐久性等に優れている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【解決手段】 本発明は、結着樹脂、着色剤、極性樹脂及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該極性樹脂は少なくとも末端のひとつが、3価以上の多価カルボン酸により変性されており、該極性樹脂は酸価 (mg KOH/g) が3乃至35であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、着色剤、極性樹脂及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該極性樹脂は少なくとも末端のひとつが、3価以上の多価カルボン酸により変性されており、該極性樹脂は酸価（mg KOH/g）が3乃至35であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該極性樹脂が、ポリエステル樹脂である\*

$$Mn(cal) = \frac{56.108 \times 2000}{\text{ポリエステル樹脂の酸価} + \text{ポリエステル樹脂の水酸基価}}$$

から算出されるMn(cal)との差〔Mn-Mn(cal)〕が500以上である請求項2又は3に記載のトナー。

【請求項5】 極性樹脂は、ビスフェノール構造を有するジオールとジカルボン酸とから生成されたポリエステル樹脂である請求項1乃至4のいずれかに記載のトナー。

【請求項6】 極性樹脂は、ビスフェノールA系ジオール、ジカルボン酸及び多価カルボン酸とから生成されたポリエステル樹脂である請求項1乃至5のいずれかに記載のトナー。

【請求項7】 結着樹脂は、スチレン重合体、スチレン共重合体又はそれらの混合物である請求項1乃至6のいずれかに記載のトナー。

【請求項8】 結着樹脂は、スチレン-アクリレート共重合体である請求項7に記載のトナー。

【請求項9】 結着樹脂は、スチレン-メタクリレート共重合体である請求項7に記載のトナー。

【請求項10】 トナー粒子は、重合性単量体、着色剤、極性樹脂、離型剤及び重合開始剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合して生成したトナー粒子である請求項1乃至9のいずれかに記載のトナー。

【請求項11】 ポリエステル樹脂は、酸価が5乃至30である請求項2乃至10のいずれかに記載のトナー。

【請求項12】 ポリエステル樹脂は、水酸基価（mg KOH/g）が5乃至50である請求項2乃至11のいずれかに記載のトナー。

【請求項13】 ポリエステル樹脂は、水酸基価が7乃至45である請求項12に記載のトナー。

【請求項14】 ポリエステル樹脂は、Mnが3,500乃至12,000であり、Mwが6,500乃至45,000であり、Mw/Mnが1.5乃至2.5である請求項2乃至13のいずれかに記載のトナー。

【請求項15】 ポリエステル樹脂は、GPCによる分子量分布において分子量4,500乃至22,000の領域にメインピークを有する請求項2乃至14のいずれかに記載のトナー。

【請求項16】 ポリエステル樹脂は、GPCによる分子量分布において分子量6,500乃至20,000の

\* 請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 ポリエステル樹脂は酸価が4乃至35であり、GPCによる数平均分子量（Mn）が3,000乃至15,000であり、重量平均分子量（Mw）が6,000乃至50,000であり、Mw/Mnの値が1.2乃至3.0である請求項2に記載のトナー。

【請求項4】 ポリエステル樹脂は、Mnと下式

【外1】

$$56.108 \times 2000$$

領域にメインピークを有する請求項15に記載のトナー。

【請求項17】 極性樹脂は、ガラス転移点（Tg）が50乃至95℃である請求項1乃至16のいずれかに記載のトナー。

【請求項18】 極性樹脂は、ガラス転移点（Tg）が55乃至90℃である請求項17に記載のトナー。

【請求項19】 極性樹脂は、多価カルボン酸で変性される前の酸価が0.1乃至3.0であり、多価カルボン酸で変性される前の水酸基価が7乃至55である請求項1乃至18のいずれかに記載のトナー。

【請求項20】 極性樹脂は、多価カルボン酸で変性される前の酸価が1.0乃至2.8であり、多価カルボン酸で変性される前の水酸基価が10乃至50である請求項19に記載のトナー。

【請求項21】 極性樹脂は、線状ポリエステル樹脂を3価以上の多価カルボン酸で変性したポリエステル樹脂である請求項1乃至20のいずれかに記載のトナー。

【請求項22】 ポリエステル樹脂は、Mw/Mnが1.2乃至3.0である請求項21に記載のトナー。

【請求項23】 ポリエステル樹脂は、Mw/Mnが1.5乃至2.5である請求項22に記載のトナー。

【請求項24】 極性樹脂は、エーテル化ビスフェノールAとテレフタル酸、イソフタル酸又はフタル酸から生成した線状ポリエステル樹脂を無水トリメリット酸又は無水ピロメリット酸で変性したポリエステル樹脂である請求項2乃至23のいずれかに記載のトナー。

【請求項25】 離型剤は、Mwが350乃至4,000であり、Mnが200乃至4,000である請求項1乃至24のいずれかに記載のトナー。

【請求項26】 離型剤は、Mwが400乃至3,500であり、Mnが250乃至3,500である請求項25に記載のトナー。

【請求項27】 離型剤は、融点が30乃至120℃である請求項1乃至26のいずれかに記載のトナー。

【請求項28】 離型剤は、融点が50乃至90℃である請求項27に記載のトナー。

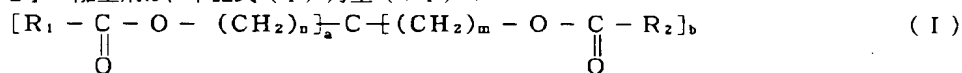
【請求項29】 離型剤は、固体ワックスである請求項1乃至28のいずれかに記載のトナー。

【請求項30】 離型剤は、融点が50乃至90℃を有

する固体ワックスである請求項29に記載のトナー。

【請求項31】 離型剤は固体エステルワックスである  
請求項30に記載のトナー。

【請求項32】 離型剤は、下記式(I)乃至(VI)\*

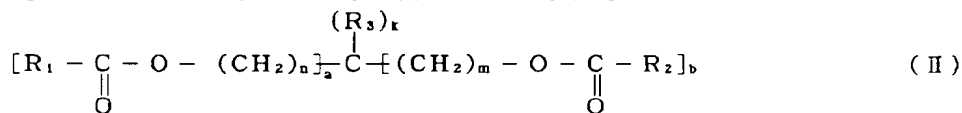


〔式中、a及びbは0～4迄の整数であり、a+bは4  
である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基であ  
り、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数差が3以上である。m及びn※10

\*で示される化合物から選択されるエステルワックスであ  
る請求項1乃至31のいずれかに記載のトナー。  
〔外2〕

※は0～25の整数であり、mとnは同時に0になること  
はない。〕

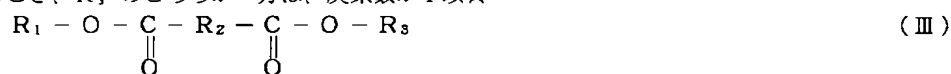
〔外3〕



〔式中、a及びbは0～3の整数であり、a+bは1乃  
至3である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基  
であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数差が3以上である。R<sub>3</sub>  
は水素原子、炭素数が1以上の有機基である。但し、a  
+b=2のとき、R<sub>3</sub>のどちらか一方は、炭素数が1以☆

☆上の有機基である。kは1～3の整数である。m及びn  
は0～25の整数であり、mとnは同時に0になること  
はない。〕

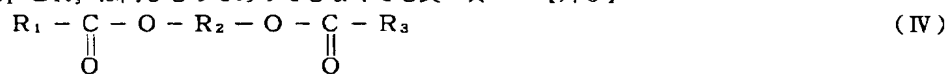
〔外4〕



〔式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数6～32を有する有機基  
であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同じものであってもなくても良 ☆

☆い。R<sub>3</sub>は炭素数1～20を有する有機基を示す。〕

〔外5〕

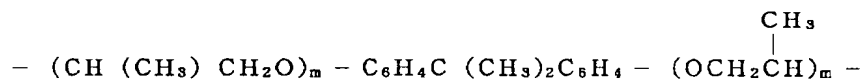


〔式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数6～32を有する有機基  
であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同じものであってもなくても良 ◇

◇い。

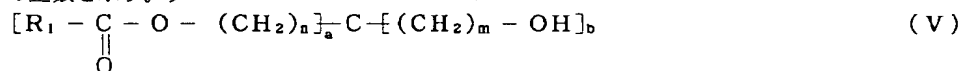
〔外6〕

R<sub>2</sub>は -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、



又は - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - である。mは1～10の整数、n  
は1～20の整数を示す。〕

\*〔外7〕



〔式中、aは0～4の整数であり、bは1～4の整数で  
あり、a+bは4である。R<sub>1</sub>は炭素数が1～40の有  
機基である。m及びnは0～25の整数であり、mとn  
が同時に0になることはない。〕

R<sub>1</sub> - COO - R<sub>2</sub> (VI)

〔式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は異なる炭素数15乃至  
45個の炭化水素基を示す。〕

【請求項33】 極性樹脂は、結着樹脂100重量部当  
り0.1乃至25重量部含有され、離型剤は結着樹脂1  
00重量部当り5乃至40重量部含有されている請求項  
1乃至32のいずれかに記載のトナー。

【請求項34】 極性樹脂は、結着樹脂100重量部当  
り0.5乃至20重量部含有され、離型剤は結着樹脂1  
00重量部当り10乃至30重量部含有されている請求  
項33に記載のトナー。

【請求項35】 極性樹脂は、結着樹脂100重量部当  
り1乃至15重量部含有されている請求項33に記載の  
トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電  
記録法に用いられる加熱加圧定着に適した静電荷像現象

用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法で知られている。一般には感光体を利用し、種々の手段により感光体上に静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用い、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧

10 又は溶剤蒸気などにより定着し複写物又はプリントを得るものである。そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】従来定着ローラー表面にトナーを付着させないために、ローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料（シリコーンゴムや弗素系樹脂など）で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコーンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラー表面を被覆

20 することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要のため、定着装置が複雑になること等の問題点を有していることはもちろんのこと、このオイル塗布が定着ローラーを構成している層間のはく離を起し結果的に定着ローラーの短寿命化を促進するという弊害がつきまとう。

【0004】そこで、シリコーンオイルの供給装置などを用いなくて、かわりにトナー粒子中から加熱時にオフ

30 セット防止液体を供給しようという考えから、トナー粒子中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。

【0005】トナー粒子中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報に開示されている。

【0006】さらに、特開平3-50559号公報、特開平2-79860号公報、特開平1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、特開昭61-273554号公報、特開昭61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252360号公報、特開昭60-217366号公報にワックスをトナー粒子に含有させることが開示されている。

【0007】ワックスは、トナーの低温定着時や高温定着時の耐オフセット性の向上や、低温定着時の定着性の向上のために用いられている。反面、トナーの耐ブロッキング性を低下させたり、機内の昇温によってトナーの

ワックスがトナー粒子表面にマイブレーションして現像性が低下したりする。

【0008】上記の課題に対して懸濁重合法により生成したトナーが提案されている（特公昭36-10231号公報）。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。さらに特開平5-341573号公報によれば、水系分散媒体中において、単量体組成物中に極性成分を添加すると、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在し易くなり、非極性の成分は表層部に存在しにくくなり、そのため、トナー粒子はコア/シェル構造をとることが可能となる。

【0009】懸濁重合法により生成されたトナーは、トナー粒子内へのワックスの内包化により、耐ブロッキング性と耐高温オフセット性という相反する性能を両立することが可能となり、かつ定着ローラーにオイルの如き離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。

【0010】しかしながら、近年、画像形成装置のより小型化、計量、高品質、高信頼性等に対するユーザーの期待は高く、それに対応し得るより優れたトナーが待望されている。

【0011】さらに、フルカラー画像を形成するための複写機又はプリンタが使用されるようになってきている。フルカラー画像は一般に、感光体を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号にて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光体に静電荷像を形成し、マゼンタトナーを保有するマゼンタ現像器により該静電荷像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。次に搬送されてきた転写材に転写帯電器によって感光体上のマゼンタトナー画像を直接的あるいは中間転写体を介して転写する。

【0012】静電荷像の現像を行った後の感光体は、除電用帯電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にシアントナー画像の形成及び前記のマゼンタトナー画像を転写した転写材へのシアントナー画像の転写を行い、さらにイエロー色、ブラック色と順次現像を行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。該4色のトナー画像を有する転写材を定着手段により熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。

【0013】近年このような画像形成装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのブ

リンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0014】このような装置は、レーザービームプリンターに代表される分野以外にも、普通紙ファックスへも応用されつつある。

【0015】そのため、小型化、軽量化、高速化、高画質化、高信頼性が厳しく追及されてきている。さらに機械は種々の点でシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければすぐれた画像形成が成り立たなくなっている。近年多様な複写のニーズに伴い、カラー複写に対する需要も急増している。オリジナルカラー画像をより忠実に複写するため、更に一層の高画質、高解像度等が望まれている。これらの観点より、カラー画像形成方法に使用されるトナーは、熱を印加した際に混色されることが必要である。

【0016】カラー画像形成装置における定着装置の場合、転写材上にマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、ブラックトナーと複数層のトナー層が形成されるため、トナー層厚の増大からオフセットが発生しやすい傾向にある。

【0017】定着ローラー表面にトナーを付着させないために、ローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料（シリコンゴムや弗素系樹脂など）で形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。トナー像が定着される転写材としては、一般に各種紙類、コーティング紙、プラスチックフィルム等が用いられる。中でもプレゼンテーション用としてオーバーヘッドプロジェクターを利用するトランスベアレンシーフィルム（OHPフィルム画像）の必要性が増している。特にOHPフィルムにおいては紙と異なり、オイル吸収能力が低いため定着後のOHPフィルム表面にオイルが多量に存在する。シリコンオイルは熱により蒸発し、画像形成装置内を汚染したり、回収オイルの処理の問題もある。シリコンオイルの供給装置を用いなくて、かわりにトナー粒子中から加熱加圧定着時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー粒子中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。充分な効果を出すために多量にこのような離型剤を加えると、感光体へのフィリングや、キャリアや現像スリーブの如きトナー担持体の表面を汚染しやすく、画像が劣化しやすい。現在、画像劣化を発生させない程度に少量の離型剤をトナ

ー粒子中に添加し、若干の離型性オイルを定着ローラーに供給し、オフセットしたトナーを巻き取り式のウェブの如き部材を用いた装置又はクリーニングパッドを用いてクリーニングすることが行われている。

【0018】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとフルカラー画像形成装置においてもこれらの補助的な装置すら除去することが好ましく、それに対応し得るトナーが待望されている。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き要求を満足し得る静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0020】本発明の目的は、流動性に優れた、転写性が良好の静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0021】本発明の目的は、トナーの帯電量が良好であり、多数枚耐久時においても現像性（トナー帯電量、画像濃度）や転写性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0022】本発明の目的は、低温定着性に優れ、耐高温オフセット性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0023】本発明の目的は、OHPフィルムの定着画像の透明性に優れた高品質のトランスベアレンシー画像を提供し得る静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0024】本発明の目的は、離型剤をローラーに塗布することなく加熱加圧定着することが可能な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明は、結着樹脂、着色剤、極性樹脂及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を有する静電荷像現像用トナーにおいて、該極性樹脂は少なくとも末端のひとつが、3価以上の多価カルボン酸により変性されており、該極性樹脂は酸価（mg KOH/g）が3乃至35であることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明のトナーにおいて、極性樹脂は、ポリマー鎖の少なくとも末端のひとつが3価以上の多価カルボン酸により変性（すなわち、ポリマー鎖の末端と多価カルボン酸とが結合している）されていることにより、2価以下のカルボン酸で変性されているものよりは、ポリマー1分子当りのカルボキシル基の個数が多くなるため、トナーの低温定着性、耐高温オフセット性及び摩擦帯電特性が向上する。極性樹脂としては、ポリエステル樹脂が特に好ましい。

【0027】また、重合性単量体、着色剤、極性樹脂、離型剤及び重合開始剤を少なくとも含有している重合性単量体組成物を水系媒体中に分散し、造粒し、重合性単量体を重合して直接的にトナー粒子を生成する場合に

は、水系媒体中の重合性単量体組成物の粒子表面に極性樹脂の局在化がより向上し、その結果、粒度分布のシャープなトナー粒子が得られ、さらに、離型剤をトナー粒子内に良好に内包化し、トナー粒子表面に離型剤が存在することを良好に防止又は抑制するので、トナーの流動性がより向上する。

【0028】多価カルボン酸は純度、製造安定性及びコストを考慮すると3価のカルボン酸が良く、特に3価の芳香族カルボン酸が良い。

【0029】該極性樹脂の酸価(mg KOH/g)は、3乃至35、より好ましくは4乃至35、さらに好ましくは5乃至30が好ましい。酸価が3未満の場合には、トナーの帯電量の立ち上がりが遅く、カブリが生じやすくなる。酸価が35を超える場合には、高温高湿下に放置した後のトナーの摩擦帯電特性が変動しやすく、連続通紙において画像濃度が変動しやすい。さらに、極性樹脂の酸価が35を超える場合には、極性樹脂のポリマー相互間の親和力が強くなるために極性樹脂が重合性単量体に溶解しにくくなり、均一な重合性単量体組成物を調製するのに時間がかかるようになる。

【0030】該極性樹脂は水酸基価(mg KOH/g)は、5乃至50、より好ましくは7乃至45であるのが良い。水酸基価が5未満の場合には、最適範囲内のものと比較すると、水系媒体中の重合性単量体組成物の粒子の表面に極性樹脂の局在化が起りにくくなる。水酸基価が50を超える場合、最適範囲内のものと比較すると、高温高湿下において放置した後のトナーの帯電特性が若干低くなる傾向が見られ、連続通紙において画像濃度が変動しやすい。

【0031】該極性樹脂は重量平均分子量(Mw)が、6,000乃至50,000、より好ましくは6,500乃至45,000が良い。重量平均分子量が6,000\*

$$Mn(cal.) = \frac{56.108 \times 2000}{\text{ポリエステル樹脂の酸価} + \text{ポリエステル樹脂の水酸基価}}$$

から算出される数平均分子量[Mn(cal.)]との差[Mn-Mn(cal.)]が500以上であることが、ポリエステル樹脂のポリマー鎖の変性度合が高く、より好ましい。

【0036】該極性樹脂はガラス転移点(Tg)が、50乃至95℃、より好ましくは55乃至90℃が良い。ガラス転移点が50℃未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する。ガラス転移点が95℃を超える場合には、トナーの耐低温オフセット性が低下する。

【0037】多価カルボン酸で変性する前の極性樹脂は、酸価(mg KOH/g)が0.1乃至30、より好ましくは1.0乃至28が良く、水酸基価OHV(mg KOH/g)が、7乃至55、より好ましくは10乃至50がトナーの環境安定性を向上させる点で好ましい。

【0038】極性樹脂は、結着樹脂100重量部又は重合性単量体100重量部当り0.1乃至25重量部、さ

\*0未満の場合、最適範囲内のものと比較すると、連続通紙においてトナー粒子表面の外添剤が耐久によって埋没しやすく、転写性の低下を招きやすくなる。重量平均分子量が50,000を超える場合には、重合性単量体に極性樹脂を溶解するのに時間を多く費やしてしまう。さらに、重合性単量体組成物の粘度が上昇し、粒径が小さくかつ、粒度分布の揃ったトナー粒子が得にくくなる。

【0032】該極性樹脂は数平均分子量(Mn)が、3,000乃至15,000、より好ましくは3,500乃至12,000が良い。該極性樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラム(GPC)における分子量分布のメインピーク値(Mp)は、分子量4,500乃至22,000、より好ましくは6,000乃至20,000が良い。上記範囲外であると重量平均分子量の場合と同様に傾向を示す。

【0033】該極性樹脂はMw/Mnが1.2乃至3.0、より好ましくは1.5乃至2.5が良い。Mw/Mnが1.2未満の場合には、トナーの多数枚耐久性及び耐オフセット性が低下し、3.0を超える場合には、低温定着性の面で、範囲内のものよりも、若干劣ってしまう。

【0034】極性樹脂がポリエステル樹脂である場合には、酸価が4乃至35であり、GPCによる数平均分子量(Mn)が3,000乃至15,000であり、重量平均分子量(Mw)が6,000乃至50,000であり、Mw/Mnの値が1.2乃至3.0であることが好ましい。さらに、極性樹脂がポリエステル樹脂の場合には、GPCにより測定した数平均分子量(Mn)と末端定量法により下記式

【0035】

【外8】

らに好ましくは0.5乃至20重量部、最も好ましくは1乃至15重量部使用するのが良い。

【0039】該極性樹脂の酸価は以下のように求められる。

【0040】樹脂サンプル2~10gを200~300mlの三角フラスコに秤量し、メタノール：トルエン=30：70の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えてもよい。0.1重量%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10カセイカリのアルコール溶液で滴定し、溶液の消費量からつぎの計算で酸価を求める。

【0041】

酸価=KOH(ml数)×N×56.1/試料重量  
(ただしNは N/10 KOHのファクター)

【0042】水酸基価は以下のように求められる。

【0043】200ml三角フラスコに試料6gを1mg単位で精秤し、無水酢酸／ピリジン＝1／4の混合溶液を5mlホールビュレットで加え、更にピリジン25mlをメスシリンダーで加える。三角フラスコ口に冷却器を取り付け、100℃のオイルバス中で90分反応させる。

【0044】蒸留水3mlを冷却器上部から加えてよく振とうし10分間放置する。冷却器をつけたまま三角フラスコをオイルバスから引き上げて放冷し、約30℃になれば冷却器上部口から少量のアセトン(10ml程 \*10

$$\text{水酸基価 (mg KOH/g)} = \frac{(B-A) \times f \times 28.05}{S} + C$$

ここに A：本試験に要したN／2 KOH－THF溶液のml数

B：空試験に要したN／2 KOH－THF溶液のml数

f：N／2 KOH－THF溶液の力価

S：試料採取量(g)

C：酸価

2回の測定値の平均値を採用する。

【0047】該極性樹脂のガラス転移点はDSC測定により求められる。

【0048】DSC測定では、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0049】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。測定は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0050】該極性樹脂のGPCによる分子量及び分子量分布は以下の方法で測定される。

【0051】40℃のヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の数値とカウント数との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、東ソー社製あるいは、昭和電工社製の分子量が10<sup>4</sup>～10<sup>7</sup>程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。カラムとしては、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、たとえば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H(H<sub>XL</sub>), G2000H(H<sub>XL</sub>), G3000H(H<sub>XL</sub>), G4000H(H<sub>XL</sub>), G5000H(H<sub>XL</sub>), G6000H

\*度)で冷却器およびフラスコ口を洗浄する。THF50mlをメスシリンダーで加えフェノールフタレインのアルコール溶液を指示薬としてN／2 KOH－THF溶液で50ml(目量0.1ml)のビュレットを用いて中和滴定する。中和終点直前に中性アルコール25ml(メタノール／アセトン＝1／1容量比)を加え溶液が微紅色を呈するまで滴定を行う。同時に空試験も行う。

【0045】次いで、下式に従って水酸基価を求める。

【0046】

【外9】

(H<sub>XL</sub>), G7000H(H<sub>XL</sub>), TSK guard columnの組み合わせが挙げられる。

【0052】試料は以下のようにして作製する。

【0053】試料をテトラヒドロフラン(THF)中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ(試料の合一体化がなくなるまで)、更に12時間以上静置する。このときTHF中への放置時間が24時間以上となるようにする。その後、サンプル処理フィルター(ポアサイズ0.45～0.5μm、たとえば、マイシヨリディスクH-25-5 東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマン サイエンス ジャパン社製などが利用できる)を通過させたものを、GPCの試料とする。試料濃度は、樹脂成分が0.5～5mg/mlとなるように調整する。

【0054】変性前の極性樹脂及び該離型剤の製造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボン酸及びその誘導体からの合成、マイケル不可反応に代表されるエステル基導入反応、カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法、酸ハロゲン化合物とアルコール化合物からの反応、エステル交換反応で製造される。触媒としては、エステル化反応に使う一般の酸性、アルカリ性触媒、例えば酢酸亜鉛、チタン化合物などでよい。その後、再結晶法、蒸留法などにより高純度化させてもよい。

【0055】該極性樹脂及び該離型剤の特に好ましい製造方法は、原料の多用性、反応のしやすさからカルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応である。

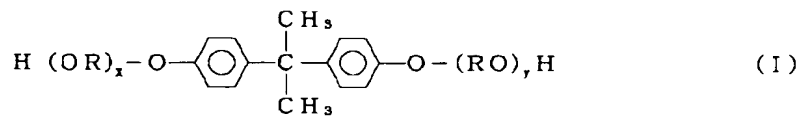
【0056】本発明に用いられる変性前の極性樹脂の組成について以下に説明する。

【0057】変性前の極性樹脂は、全成分中45～55mol%がアルコール成分であり、55～45mol%が酸成分であることが好ましい。

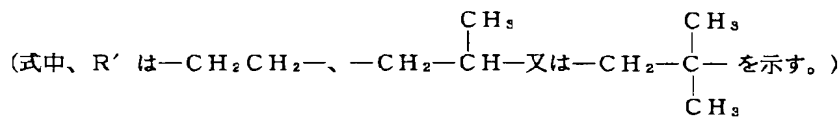
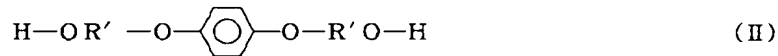
【0058】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール



ル、ネオベンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、下記式  
(I) \* 【0059】  
【外10】



(式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x, y はそれぞれ1以上の整数を示し、かつx+yの平均値は2~10を示す。) ※又は下記式(II)  
【0060】  
【外11】



で示されるジオールの如きジオール類が挙げられる。

【0061】2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ジフェニル-P・P'-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-P・P'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ジフェノキシエタン-P・P'-ジカルボン酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グリタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリエチレンジカルボン酸、マロン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物、またさらに炭素数6~18のアルキル基又はアルケニル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物等が挙げられる。

【0062】本発明の実施上特に好ましい変性前の極性樹脂のアルコール成分としては前記(I)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、n-ドデセニルコハク酸、又はその無水物、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸の如きジカルボン酸が挙げられる。

【0063】上記変性前の極性樹脂は、2価のジカルボン酸及び2価のジオールから合成することにより得ることが可能である。場合により、3価以上のポリカルボン酸又はポリオールを本発明に悪影響を与えない範囲で少量使用しても良い。

【0064】3価以上のポリカルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロヘキサントリカルボン酸類、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-

ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチレンカルボキシルプロパン、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸及びそれらの無水物が挙げられる。

【0065】3価以上のポリオールとしては、スルビトール、1,2,3,6-ヘキサントール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、しょ糖、1,2,4-メタントリオール、グリセリン、2-メチルプロパン-2-オール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

【0066】変性前の極性樹脂のアルコール成分とカルボン酸成分の配合比は、

【0067】

【外12】

$$1 \leq \frac{\text{アルコール成分}}{\text{カルボン酸成分}} < 1.8$$

が好ましく、より好ましくは、

【0068】

【外13】

$$1 \leq \frac{\text{アルコール成分}}{\text{カルボン酸成分}} < 1.3$$

であることが望まれる。

【0069】アルコール成分とカルボン酸成分との配合比が1未満の場合には、変性後においても未反応のカルボン酸が残存しやすい。その場合、重合法によりトナー粒子を生成する場合、未反応のカルボン酸の影響で粒度分布の広いものがトナー粒子が生成しやすい。配合比が

1. 8を超える場合には、未反応のアルコール成分が残存してしまい、得られるポリエステル樹脂の純度が低くなり、トナーの摩擦帯電特性が変動しやすい。

【0070】上記変性前の極性樹脂の物性値の範囲は、前記の変性後のものと実質的に同一である。

【0071】極性樹脂を変性させる方法としては、以下のような方法が挙げられる。

【0072】極性樹脂を合成した後は、未反応水酸基と3価以上の多価カルボン酸とを反応させ、結合させる方法として、リン酸カルシウム、塩化第二鉄、塩化亜鉛、スズやチタンの有機金属塩、酸化スズの如き触媒を用い、150～270℃の温度にて、減圧下或いは溶剤を用いて共沸蒸留させながら、生成した水を除去しつつ、変性させる。あるいは、溶剤及びジイソシアネートを用いて、60～200℃にて変性する方法もある。

【0073】変性されていることの確認は、変性前の極性樹脂の酸価よりも、変性後の極性樹脂の酸価が大きくなっていることにより行う。変性後の極性樹脂の酸価は、好ましくは、2.0以上、より好ましくは、4.0以上が変性前よりも大きい方が好まれる。

【0074】離型剤としては、重量平均分子量(Mw)が350乃至4000、数平均分子量(Mn)が200乃至4000であることが好ましく、より好ましくはMwが400乃至3500、Mnが250乃至3500であるものが良い。Mwが350未満であり、Mnが200未満の場合には、トナーの耐ブロッキング性が低下する。Mwが4000を超え、Mnが4000を超える場合には、離型剤自体の結晶性が発現し、定着画像の透明性が低下する。

【0075】離型剤の分子量及び分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

【0076】(GPC測定条件)装置:GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム:GMH-MT30cm<sup>2</sup>連(東ソー社製)

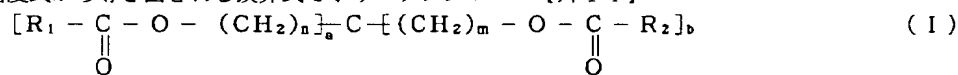
温度:135℃

溶媒:ο-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速:1.0ml/min

試料:0.15%の試料を0.4ml注入

【0077】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン\*



(式中、a及びbは0～4迄の整数であり、a+bは4である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数差が3以上である。m及びnは0～25の整数であり、mとnは同時に0になることは

\*換算することによって算出される。

【0078】離型剤は、融点(温度20乃至200℃の範囲におけるDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークに対応する温度)が30乃至120℃、より好ましくは50乃至90℃であるものが良い。離型剤としては、室温で固体の固体ワックスが好ましく、特に融点50乃至90℃の固体ワックスがトナーの耐ブロッキング性、多数枚耐久性、低温定着性、耐オフセット性の点で良い。

【0079】ワックスとしては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、マイコクリスタリンワックス、フィッシュアトロピッシュワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、長鎖アルコール、エステルワックス及びこれらのグラフト化合物、ブロック化合物の如き誘導体が挙げられ、これらは低分子量成分が除去されたDSC吸熱曲線の最大吸熱ピークがシャープなものが好ましい。

【0080】好ましく用いられるワックスとしては、炭素数15乃至100個の直鎖状のアルキルアルコール、直鎖状脂肪酸、直鎖状酸アミド、直鎖状エステルあるいは、モンタン系誘導体が挙げられる。これらワックスから液状脂肪酸の如き不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0081】さらに、好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒又は、その他の触媒を用いて重合した低分子量のアルキレンポリマー；高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー；アルキレンを重合する際に副生する低分子量アルキレンポリマーを分離精製したもの、；一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素ポリマーの蒸留残分から、あるいは、蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素から、特定の成分を抽出分別したポリメチレンワックスが挙げられる。これらワックスには酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0082】定着画像の透光性を向上させるためには、固体エステルワックスが好ましく、該固体エステルワックスとしては、融点50乃至90℃を有するものが特に良い。

【0083】エステルワックスとしては、下記式(I)乃至(VI)で示される化合物から形成されているものが挙げられる。

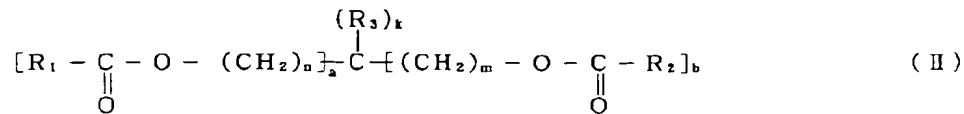
【0084】

【外14】

ない)。

【0085】

【外15】



(式中、a及びbは0～3の整数であり、a+bは1乃至3である。R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数が1～40の有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>との炭素数差が3以上である。R<sub>3</sub>は水素原子、炭素数が1以上の有機基である。但し、a+b=2のとき、R<sub>3</sub>のどちらか一方は、炭素数が1以上の

\*有機基である。kは1～3の整数である。m及びnは0～25の整数であり、mとnが同時に0になることはない)。

【0086】

【外16】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数6～32を有する有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同じものであってもなくても良い。R<sub>3</sub>は炭素数1～20を有する有機基を示す)。

※【0087】

【外17】

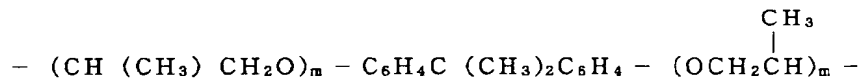


(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数6～32を有する有機基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は同じものであってもなくてもよい。R<sub>3</sub>は炭素数1～20を有する有機基を示す)。

★【0088】

★20 【外18】

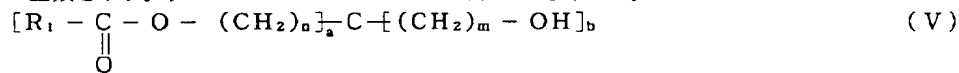
R<sub>2</sub>は -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-、



又は - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - である。mは1～10の整数、nは1～20の整数を示す。]

☆【0089】

☆ 【外19】



(式中、aは0～4の整数であり、bは1～4の整数であり、a+bは4である。R<sub>1</sub>は炭素数が1～40の有機基である。m及びnは0～25の整数であり、mとnが同時に0になることはない)。

5個の炭化水素基を示す)。

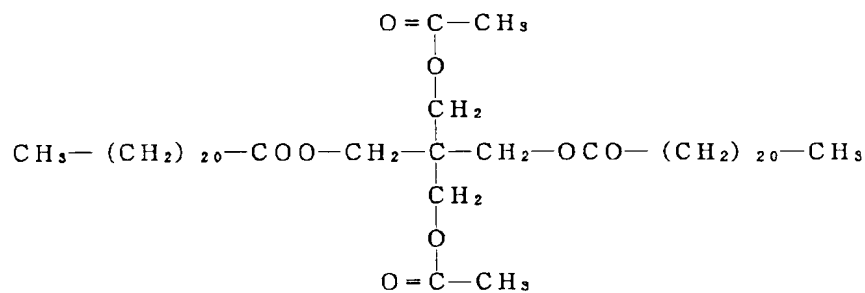
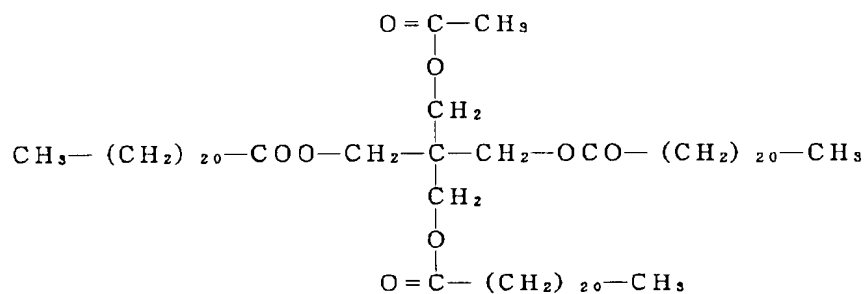
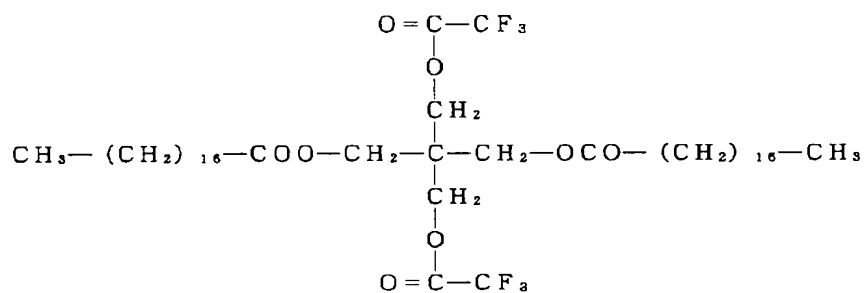
【0091】エステル化合物からなる離型剤としてのエステルワックスとして以下のものが例示される。

【0092】

【外20】

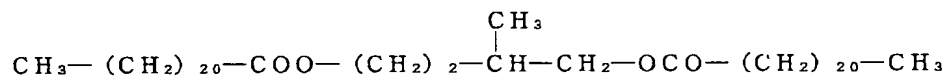
【0090】R<sub>1</sub>-COO-R<sub>2</sub> (VI)

(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は同一又は異なる炭素数15乃至4

離型剤No. 1離型剤No. 2離型剤No. 3

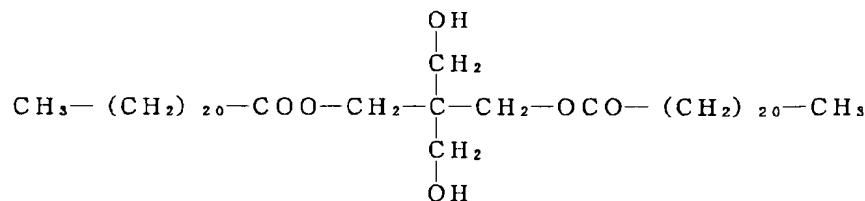
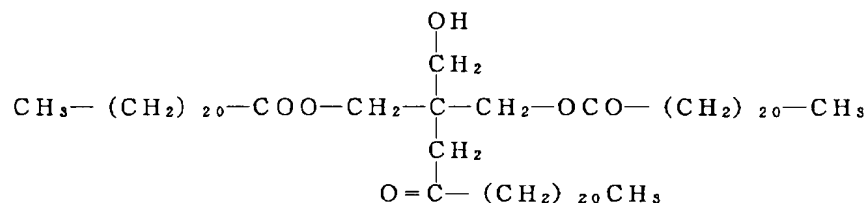
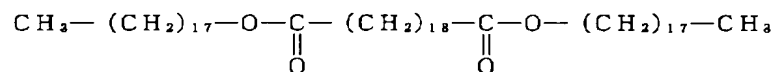
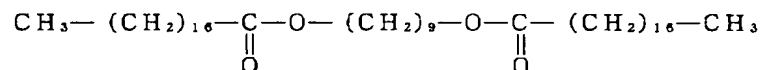
【0093】

\*40\*【外21】

離型剤No. 4【0094】離型剤No. 5 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ 【0095】離型剤No. 6 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ 【0096】離型剤No. 7 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 【0097】離型剤No. 8 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 

【0098】

50 【外22】

離型剤No.9離型剤No.10離型剤No.11離型剤No.12

【0099】該離型剤が、上記構造式を有するエステル化合物を有するエステルワックスの場合、良好な透明性を発現するとともに、トナー粒子中に含有せしめた場合には良好な定着性を示すものである。この離型剤と上記極性樹脂を、重合性単量体に溶解させた後、水素媒体中で重合性単量体の重合反応を進めることによって、得られたトナー粒子の帯電量が大きく、適正帯電値に到達するまでの速度が速く、さらに多数枚耐久において、摩擦帯電量の変動の少ない優れた静電荷像現像用トナーが得られる。

【0100】離型剤は、熔融混練粉碎法によりトナー粒子を生成する場合は、結着樹脂100重量部に対して0.5乃至10重量部使用するのが良い。

【0101】重合性単量体組成物を使用して、水系媒体中で直接的にトナー粒子を生成する場合には、重合性単

量体100重量部に対して5乃至40重量部（より好ましくは、10～30重量部）配合し、結果として、重合性単量体から生成された結着樹脂100重量部当り離型剤5乃至40重量部（より好ましくは、10～30重量部）トナー粒子に含有されるのが良い。

【0102】熔融混練粉碎法による乾式トナー製法に比べ重合法によるトナー製法においては、トナー粒子内部に極性樹脂により多量の離型剤を内包化させ易いので乾式トナー製法と比較し、一般に多量の離型剤を用いることが可能となり、定着時のオフセット防止効果には特に有効となる。

【0103】該離型剤の添加量が下限より少ないとオフセット防止効果が低下しやすく、上限を越える場合は耐ブロッキング効果が低下し耐オフセット効果にも悪影響を与えやすく、トナーのドラム融着、トナーの現像ス

リーフ融着を起こしやすく、重合法によりトナー粒子を生成する場合には粒度分布の広いトナー粒子が生成する傾向にある。

【0104】本発明に使用される該離型剤は（SP）値が、7.6～10.5の範囲であることが好ましい。SP値が、7.6未満の値を示す離型剤は、用いる重合性単量体又はバインダー樹脂との相溶性が乏しく結果的にバインダー樹脂中への良好な分散が得られにくく、多数枚複写時又はプリント時において該離型剤の現像スリーブへの付着が生じやすく、トナーの帯電量が変化しやすくなる。更に地カブリ、トナー補給時のトナーの濃度変動も起こしやすい。SP値が10.5を越える離型剤を用いる場合には、トナーを長期保存した際にトナー粒子同士のブロッキングが発生しやすい。更にバインダー樹脂との相溶性が良すぎるため定着時において定着部材とトナーバインダー樹脂層間に十分な離型性層が形成しにくく、オフセット現象を起こしやすい。

【0105】溶解度パラメーター（SP）値は、原子団の加成性を利用したFedorsの方法（Polym. Eng. Sci., 14（2）147（1974））を用いて算出する方法が挙げられる。

【0106】本発明に使用される離型剤は、135℃における熔融粘度は1～300cPsであることが好ましく、更に好ましくは3～50cPsを有する離型剤が特に好ましい。1cPsより低い熔融粘度を有する場合は、非磁性一成分現像方式で塗布ブレード等により現像スリーブにトナー層を薄層コーティングする際、機械的なズリ力によりスリーブ汚染を招きやすい。二成分現像方法においてはキャリア粒子とトナーとを用いて静電荷像を現像する際に、トナーとキャリア粒子間のズリ力によりトナーがダメージを生じやすく、外添剤の埋没、トナー粒子の破砕も生じやすい。300cPsを超える熔融粘度を有する場合には、重合方法を用いてトナー粒子を製造する際、重合性単量体組成物の粘度が高くなり、粒度分布のシャープな微小粒径のトナー粒子を得ることが容易でない。

【0107】離型剤の熔融粘度は、HAAKE社製VP-500にてコーンプレート型ローター（PK-1）を用い135℃にて測定する方法が挙げられる。

【0108】本発明に使用される離型剤の硬度は0.3～5.0の範囲が好ましく、更に好ましいビッカース硬度は0.5～3.0が特に有効である。

【0109】ビッカース硬度0.3より低い離型剤を含有したトナーは、多数枚複写又はプリントにおいてクリーニング工程で破砕されやすく、感光ドラム表面上にトナー融着を起こしやすく結果的に画像上に黒筋が発生しやすい。定着画像サンプルを多数枚重ねて保存した際、裏面にトナーが転写し、裏写りが発生しやすい。

【0110】ビッカース硬度が5.0を超える離型剤を含有したトナーは、加熱定着時に用いる定着器に必要以

上の加圧力を必要とし、定着器に必要以上の強度設計が必要となり好ましくない。通常加圧力の定着器を用いたなら耐オフセット性が低下しやすく好ましくない。

【0111】該離型剤の硬度測定は、例えば島津ダイナミック超微小硬度計（DUH-200）を用いる測定法が挙げられる。測定条件は、ビッカース圧子を用い0.5g荷重下で9.67mg/秒の負荷速度にて10μm変位させた後、12秒保持させサンプル上に付いた打痕を解析することによりビッカース硬度を求める。サンプルは直径20mmφの金型を用い予め溶融したサンプルを5mm厚の円柱状に成型して用いる。

【0112】トナーの結着樹脂としては、ポリスチレン；ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

【0113】これらの樹脂は、単独で又は混合して使用される。

【0114】結着樹脂の主成分としてはスチレンと他のビニルモノマーとの共重合体であるスチレン共重合体が現像性、定着性の点で好ましい。

【0115】スチレン共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドジテル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテルが挙げられる。これら

ビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0116】スチレン共重合体はジビニルベンゼンの如き架橋剤で架橋されていることがトナーの定着温度領域を広げ、耐オフセット性を向上させる上で好ましい。

【0117】架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

【0118】結着樹脂が架橋されたスチレン共重合体を主成分とする場合、結着樹脂のTHF可溶成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）による分子量分布において、結着樹脂は分子量3,000乃至5万の領域にメインピークを有し、分子量10万以上の領域\*20

$$\text{トルエン不溶分（重量％）} = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{(W_1 - W_2)} \times 100$$

【0122】結着樹脂がポリエステル樹脂の場合は、分子量3千～5万の領域に少なくとも1つピークが存在し、分子量10万以下の成分が60～100％となるような結着樹脂が好ましい。さらに好ましくは、分子量5千～3万の領域に少なくとも1つピークが存在するのが良い。

【0123】本発明に用いられる着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0124】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ビグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168、180等が好適に用いられる。

【0125】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アントラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. 1. ビグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、122、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

\*にサブピーク又はショルダーを有することが好ましい。さらに、スチレン共重合体を主成分とする結着樹脂は、トルエン不溶分を0.1乃至20重量％（より好ましくは、1～15重量％）含有しているのが良い。

【0119】トルエン不溶分とは、トナー中の樹脂組成物中のトルエン溶媒に対して不溶性となった超高分子ポリマー成分（実質的に架橋ポリマー）の重量割合を示す。トルエン不溶分とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0120】トナーサンプル0.5～1.0gを秤量し（W<sub>1</sub>g）、円筒濾紙（例えば東洋濾紙製No. 86R）に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてトルエン100～200mlを用いて12時間抽出し、トルエン溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、トルエン可溶樹脂成分量を秤量する（W<sub>2</sub>g）。トナー中の顔料及びワックスの如き樹脂成分以外の成分の重量を（W<sub>3</sub>g）とする。トルエン不溶分は、下記式から求められる。

【0121】

【外23】

$$\text{トルエン不溶分（重量％）} = \frac{W_1 - (W_3 + W_2)}{(W_1 - W_2)} \times 100$$

【0126】本発明に用いられるシアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. 1. ビグメントブルー1、7、15、15；1、15；2、15；3、15；4、60、62、66等が特に好適に利用される。これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、樹脂100重量部に対し1～20重量部添加して用いられる。

【0127】さらに本発明のトナーは着色剤として磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0128】本発明に用いられる磁性体は、より好ましくは、表面改質された磁性体が好ましく、重合法トナーに用いる場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものが好ましい。このような表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤、チタンカップリング剤等を挙げることができる。

【0129】これらの磁性体は平均粒子が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。トナー粒子中に含有させる量としては結着樹脂100重量部に対し約20~200重量部、特に好ましくは結着樹脂100重量部に対し40~150重量部が良い。

【0130】10Kエルステッド印加での磁気特性が保磁力(Hc)20~300エルステッド、飽和磁化( $\sigma_s$ )50~200emu/g、残留磁化( $\sigma_r$ )2~20emu/gの磁性体が好ましい。

【0131】本発明のトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。

【0132】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0133】例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0134】さらに、尿素誘導体、含金属サリチル酸系化合物、含金属ナフトエ酸系化合物、ホウ素化合物、4級アンモニウム塩、カリックスアレーン等が挙げられる。

【0135】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0136】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等によるニグロシン変性物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き4級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、高級脂肪酸の金属塩;ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドの如きジオルガノスズオキサイド;ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類が挙げられる。これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。

【0137】本発明の極性樹脂との組み合わせにおいては、含金属サリチル酸系化合物が好ましい。

【0138】荷電制御剤は、結着樹脂100重量部当り、0.01乃至20重量部、より好ましくは0.5乃至10重量部使用するのが良い。

【0139】トナーにおける各種の特性向上を目的とした添加剤としては、耐久性の点から、トナー粒子の体積

平均径の $1/5$ 以下の粒径であることが好ましい。添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、たとえば、以下のよう

【0140】流動性付与剤としては、金属酸化物(酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど)カーボンブラック、フッ化カーボンなどが挙げられる。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0141】研磨剤としては、金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)・窒化物(窒化ケイ素など)・炭化物(炭化ケイ素など)・金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)が挙げられる。

【0142】滑剤としては、フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど)・脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど)などが挙げられる。

【0143】荷電制御性粒子としては、金属酸化物(酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど)・カーボンブラックなどが挙げられる。

【0144】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.1~10重量部が用いられ、好ましくは、0.1~5重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0145】本発明のトナーは、凝集度が1~30%、より好ましくは4~20%であることが現像性の点で好ましい。

【0146】トナーの凝集度は、値が小さい場合にはトナーの流動性が高く、値が大きい場合にはトナーの流動性が低いと判断され得る。

【0147】トナーの凝集度は、以下の方法で測定される。

【0148】パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)の振動篩機を用い、振動台に400mesh、200mesh、100meshの篩を目開の狭い順に重なる様に、即ち、100meshが最上位となる様に、400mesh、200mesh、100meshの篩の順に重ねてセットする。

【0149】このセットした100meshの篩上に試料を加え、振動台への入力電圧が15Vになる様にし、その際の振動台の振幅が60~90 $\mu\text{m}$ の範囲に入る様に調整し、約25秒間振動を加え、その後、各篩上に残った試料の重量を測定し、下式に基づき凝集度を得る。凝集度の値が小さい程、トナーの流動性は高い。

【0150】

【外24】



29

$$\begin{aligned} \text{凝集度 (\%)} = & \frac{100\text{mesh篩上の試料重量(g)}}{5g} \times 100 \\ & + \frac{200\text{mesh篩上の試料重量(g)}}{5g} \times 100 \times 0.6 \\ & + \frac{400\text{mesh篩上の試料重量(g)}}{5g} \times 100 \times 0.2 \end{aligned}$$

【0151】本発明の静電荷像現像用トナーを製造する方法の1つとしては、結着樹脂、着色剤、極性樹脂、離型剤、その他任意成分として荷電制御剤及びその他の内添剤を、加圧ニーダーやエクストルーダー、或いはメディア分散機等を用いて混練、均一に分散せしめた後、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させて所望のトナー粒径に微粉碎化せしめ、更に分級工程を経て粒度分布をシャープにせしめてトナー粒子を製造する粉碎法によるトナーの製造方法がある。この他に、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法や；特開昭62-106473号公報や特開昭63-186253号公報に開示されている様な、少なくとも1種以上の微粒子を凝集させ所望の粒径のものを得る界面会合法；単量体には可溶で、且つ得られる重合体は不溶な水系有機溶剤を用いて直接トナーを生成する分散重合法；水溶性重合開始剤の存在下で直接重合させてトナー粒子を生成する、ソープフリー重合法に代表される乳化重合法によるトナー粒子の製造が挙げられる。

【0152】重合方法によるトナー粒子の製造方法においては、重合性単量体に着色剤及び極性樹脂を加え、離型剤及び重合開始剤をさらに加えて溶解させて水系媒体中で造粒し、さらに重合反応を行い、極性樹脂及び重合された重合体で離型剤をトナー粒子内に内包し、海-島構造を形成することが好ましい。

【0153】離型剤を極性樹脂及び結着樹脂で内包化せしめ、海-島構造を構築させる方法としては、水系媒体中で主要単量体よりも離型剤の極性を小さく設定し、極性樹脂を添加せしめて重合性単量体を重合させることで、離型剤を極性樹脂及び結着樹脂で被覆したコア-シェル構造を有するトナー粒子を得る方法が挙げられる。これをそのままトナー粒子として用いても良く、或いは、極微粒状のトナー粒子を所望の粒径まで凝集させ会合させることで、海-島構造を有するトナー粒子を生成しても良い。

【0154】離型剤をトナー粒子内に良好に内包化することにより、比較的多量の離型剤をトナー粒子が含有してもトナーの耐ブロッキング性の低下を抑制することができ、また、融点50乃至90℃の固体ワックスを離型剤として使用することにより機械的衝撃に強いトナー粒子であって、加熱加圧定着時に低温定着性と、良好な混色性を有するトナー粒子を生成し得る。

30

【0155】本発明のトナーを重合方法で製造する際に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合が可能なビニル系重合性単量体が用いられる。該ビニル系重合性単量体としては、単官能性重合性単量体或いは多官能性重合性単量体を使用することが出来る。単官能性重合性単量体としては、スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン、 $p$ - $n$ -ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレンの如きスチレン誘導体；メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $i$ so- $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $i$ so- $n$ -ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、 $n$ -アミルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、 $n$ -ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートの如きアクリル系重合性単量体；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、 $i$ so- $n$ -プロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、 $i$ so- $n$ -ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、 $n$ -アミルメタクリレート、 $n$ -ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、 $n$ -オクチルメタクリレート、 $n$ -ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートの如きメタクリル系重合性単量体；メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニルの如きビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンの如きビニルケトンが挙げられる。

【0156】多官能性重合性単量体としては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレ

ート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリブロビレングリコールジメタクリレート、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル)プロパン、トリメチロールブロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0157】本発明においては、上記した単官能性重合性単量体を単独或いは、2種以上組み合わせ、又は、上記した単官能性重合性単量体と多官能性重合性単量体を組み合わせ使用。多官能性重合性単量体は架橋剤として使用することも可能である。

【0158】上記した重合性単量体の重合の際に用いられる重合開始剤としては、油性開始剤及び／又は水性開始剤が用いられる。例えば、油性開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルの如きアゾ化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ト-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ト-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-ト-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドの如きパーオキシド系開始剤が挙げられる。

【0159】水性開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチロアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノジノブロパン)塩酸塩、アゾビス(イソブチルアミジン)塩酸塩、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルスルホン酸ナトリウム、硫酸第一鉄又は過酸化水素が挙げられる。

【0160】本発明においては、重合性単量体の重合度を制御する為に、連鎖移動剤、重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0161】本発明のトナーの製造方法としては、トナー粒子の形状を均一にコントロールでき、容易に個数変

動係数35%以下(好ましくは30%以下)のシャープな粒度分布が得られ、且つ重量平均粒径3~8 $\mu$ mの小粒径のトナー粒子が容易に得られる懸濁重合方法が特に好ましい。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる単量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。トナー粒子の製造方法としては懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナー粒子を製造することが可能である。単量体中にワックスの如き低軟化点物質、着色剤、重合開始剤、架橋剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、通常50~90℃(好ましくは55~85℃)の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナーの定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

【0162】懸濁重合法においては、通常単量体組成物100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒体として使用するのが好ましい。用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、等が挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等が使用されている。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~2.0重量部を使用することが好ましい。

【0163】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒体中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることも出来る。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることが出来る。これら分散剤の微細化のため0.001~0.1重量%の界面活性剤

を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0164】重合法により生成されるトナーに用いられる着色剤としては、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要がある。着色剤を好ましくは表面改質（たとえば重合阻害のない疎水化処理）を施したほうが良い。特に染料やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料を表面処理する好ましい方法としては、これら染料の存在下に重合性単量体をあらかじめ重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体組成物に添加する。カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理のほか、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質（たとえば、ポリオルガノシロキサンなど）で処理を行っても良い。

【0165】本発明のトナーとしては、SF-1の値が100～160、より好ましくは100～150さらに好ましくは100～125のトナーが好ましい。

【0166】本発明において、形状係数を示すSF-1とは、例えば日立制作所製FE-SEM(S-800)を用い倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex I II)に導入し解析を行い、下式より算出し得られた値を形状係数SF-1と定義する。

【0167】

【外25】

$$\text{形状係数 (SF-1)} = \frac{(\text{MXLNG})^2}{\text{AREA}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

(式中、MXLNGはトナー粒子の絶対最大長を示し、AREAはトナー粒子の投影面積を示す)。

【0168】形状係数SF-1は、トナー粒子の丸さの度合を示す。

【0169】トナーの形状係数SF-1が160より大きいトナーは、球形から徐々に不定形に近づき、それにつれて転写効率の低下が認められる。

【0170】本発明のトナーは、一成分系現像剤用のトナーとして使用することも可能であり、キャリア粒子を有する二成分系現像剤用のトナーとしても使用可能である。磁性体をトナー粒子中に含有せしめた磁性トナーの場合には、現像スリーブ中に内蔵せしめたマグネットを利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。磁性体を含有しない非磁性トナーを用いる場合には、ブレード又はローラを用い、現像スリーブにて強制的に摩擦帯電しスリーブ上にトナーを付着せしめること

で搬送せしめる方法がある。

【0171】二成分系現像剤として用いる場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用い現像剤として使用する。磁性キャリアとしては、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム元素からなる元素単独又は複合フェライト状態で構成される。磁性キャリアの形状として、球状、扁平又は不定形がある。更に磁性キャリア粒子表面状態の微細構造（たとえば表面凹凸性）をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、磁性キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられている。磁性キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉碎、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、さらには、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中にて懸濁重合せしめ真球状の磁性キャリアを得る方法も利用することが可能である。

【0172】上記キャリア粒子の表面を樹脂で被覆する被覆キャリアは、特に好ましい。その方法としては、樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に樹脂粉体とキャリア粒子とを混合して付着させる方法が適用できる。

【0173】キャリア粒子表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアシド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂などが挙げられる。これらは単独或は複数で用いられる。

【0174】キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁氣的に飽和させた後の1000エルステッドにおける磁化の強さ( $\sigma_{1000}$ )は30乃至300emu/cm<sup>3</sup>であることが必要である。さらに高画質化を達成するために、好ましくは100乃至250emu/cm<sup>3</sup>であることがよい。300emu/cm<sup>3</sup>より大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなる。30emu/cm<sup>3</sup>未満であると、磁氣的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0175】キャリア形状は丸さの度合いを示すSF1が180以下、凹凸の度合いを示すSF2が250以下であることが好ましい。SF-1、SF-2は以下の式にて定義され、ニコレ社製のLVZEX I IIにて測定される。

【0176】

【外26】

$$\text{SF-1} = \frac{(\text{キャリアの最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$\text{SF-2} = \frac{(\text{キャリアの周辺長})^2}{\text{面積}} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0177】本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2重量%～15重量%、好ましくは4重量%～13重量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0178】本発明のトナーが適用可能な画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。

【0179】本発明のトナーは、磁性キャリアと混合し、例えば図3に示すような現像手段37を用いて画像形成方法に適用することができる。具体的には交番電界を印加しつつ、磁気ブラシが静電荷像保持体（例えば、感光体ドラム）33に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）31と感光体ドラム33の距離（S-D間距離）Bは100～1000 $\mu$ mであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 $\mu$ mより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 $\mu$ mを超えると磁石S1からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、キャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。トナー41は、逐次現像器へ供給され、攪拌手段35及び36でキャリアと混合され、固定磁石34を内包している現像スリーブ42まで搬送される。

【0180】交番電界のピーク間の電圧は500～5000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは500～3000Hzであり、それぞれプロセスに適宜選択して用いることができる。この場合、波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形等種々選択して用いることができる。印加電圧が、500Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。5000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、静電像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0181】良好に帯電したトナーを有する二成分系現像剤を使用することで、カブリ取り電圧（V<sub>back</sub>）を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。V<sub>back</sub>は、現像システムにもよるが150V以下、より好ましくは100V以下が良い。

【0182】コントラスト電位としては、十分画像濃度ができるように200V～500Vが好ましく用いられる。

【0183】周波数が500Hzにより低いとプロセススピードにも関係するが、キャリアへの電荷注入が起こるためにキャリア付着、あるいは潜像を乱すことで画質を低下させる場合がある。10000Hzを超えると電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0184】十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつキャリア付着のない現像を行うために現像スリ

ーブ31上の磁気ブラシの感光体ドラム33との接触幅（現像ニップC）を好ましくは3～8mmにすることである。現像ニップCが3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと、現像剤のバックিংが起き機械の動作を止めてしまったり、またキャリア付着を十分に抑ええることが困難になる。現像ニップの調整方法としては、現像剤規制部材32と現像スリーブ31との距離Aを調整したり、現像スリーブ31と感光体ドラム33との距離Bを調整することでニップ幅を適宜調整する。

【0185】特にハーフトーンを重視するようなフルカラー画像の出力において、マゼンタ用、シアン用、及びイエロー用の3個以上の現像器が使用され、本発明のトナーを用い、特にデジタル潜像を形成した現像システムと組み合わせることで、磁気ブラシの影響がなく、潜像を乱さないためにドット潜像に対して忠実に現像することが可能となる。転写工程においても本発明トナーを用いることで高転写率が達成でき、したがって、ハーフトーン部、ベタ部共に高画質を達成できる。

【0186】さらに初期の高画質化と併せて、本発明のトナーを用いることで多数枚の複写においても画質低下のない本発明の効果が十分に発揮できる。

【0187】静電像保持体33上のトナー画像は、コロナ帯電器の如き転写手段43により転写材へ転写され、転写材上のトナー画像は、加熱ローラ46及び加圧ローラ45を有する加熱加圧定着手段によって定着され、転写材に定着画像が形成される。静電像保持体33上の転写残トナーは、クリーニングブレードの如きクリーニング手段44で静電像保持体33から除去される。本発明のトナーは、転写工程での転写効率が高く、転写残トナーが少ない上に、クリーニング性に優れているので、静電像保持体上にフィルミングを生じにくい。さらに、多数枚耐久試験を行っても従来のトナーよりも、本発明のトナーは外添剤のトナー粒子表面への埋没が少ないため、良好な画質を長期にわたって維持し得る。

【0188】良好なフルカラー画像を得るためには好ましくは、マゼンタ用、シアン用、イエロー用、ブラック用の現像器を有し、ブラックの現像が最後に行われることで引き締まった画像を呈することができる。

【0189】マルチカラー又はフルカラー画像形成方法を良好に実施し得る画像形成装置の一例を図4を参照しながら説明する。

【0190】図4に示されるカラー電子写真装置は、装置本体の右側から装置本体の略中央部にわたって設けられている転写材搬送系Iと、装置本体の略中央に、上記転写材搬送系Iを構成している転写ドラム315に近接してもうけられている潜像形成部IIと、上記潜像形成部IIと近接して配設されている現像手段（すなわち回転式現像装置）IIIとに大別される。

【0191】上記転写材搬送系Iは、以下の様な構成と

なっている。上記装置本体の右壁（図6右側）に開口部が形成されており、該開口部に着脱自在な転写材供給用トレイ302及び303が一部機外に突出して配設されている。該トレイ302及び303の略直上部には給紙ローラ304及び305が配設され、これら給紙用ローラ304及び305と左方に配された矢印A方向に回転自在な転写ドラム305とを連係するように、給紙用ローラ306及び給紙ガイド307及び308が設けられている。上記転写ドラム315の外周面近傍には回転方向上流側から上流側に向かって当接用ローラ309、グリッパ310、転写材分離用帯電器311、分離爪312が順次配設されている。

【0192】上記転写ドラム315の内周側には転写帯電器313、転写材分離用帯電器314が配設されている。転写ドラム315の転写材が巻き付く部分にはポリ弗化ビニリデンの如き、ポリマーで形成されている転写シート（図示せず）が貼り付けられており、転写材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けされている。上記転写ドラム315の右側上部には上記分離爪312と近接して搬送ベルト手段316が配設され、該搬送ベルト手段316の転写材搬送方向終端（右側）には定着装置318が配設されている。該定着装置318よりもさらに搬送方向後流には装置本体301の外へと延在し、装置本体301に対して着脱自在な排出用トレイ317が配設されている。

【0193】次に、上記潜像形成部11の構成を説明する。図4矢印方向に回転自在な潜像担持体である感光ドラム（例えば、OPC感光ドラム）319が、外周面を上記転写ドラム315の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム319の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム319の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帯電器320、クリーニング手段321及び一次帯電器323が順次配設され、さらに上記感光ドラム319の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザービームスキャナのごとき像露光手段324、及びミラーのごとき像露光反射手段325が配設されている。

【0194】上記回転式現像装置11の構成は以下のごとくである。上記感光ドラム319の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体（以下「回転体」という）326が配設され、該回転体326中には四種類の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光体ドラム319の外周面上に形成された静電潜像を可視化（すなわち現像）するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー現像装置327Y、マゼンタ現像装置327M、シアン現像装置327C及びブラック現像装置327BKを有する。

【0195】上記したごとき構成の画像形成装置全体のシーケンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム319が図4矢印方向

に回転すると、該感光ドラム319は一次帯電器323によって帯電される。図4の装置においては、感光ドラム319の周速（以下、プロセススピードとする）は100mm/sec以上（例えば、130~250mm/sec）である。一次帯電器323による感光体ドラム319に対する帯電が行われると、原稿328のイエロー画像信号にて変調されたレーザー光Eによる画像露光が行われ、感光ドラム319上に静電潜像が形成され、回転体326の回転によりあらかじめ現像位置に定置されたイエロー現像装置327Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【0196】給紙ガイド307、給紙ローラ306、給紙ガイド308を経由して搬送されてきた転写材は、所定のタイミングにてグリッパ310により保持され、当接用ローラ309と該当接用ローラ309と対向している電極とによって静電的に転写ドラム315に巻き付けられる。転写ドラム315は、感光ドラム319と同期して図4矢印方向に回転しており、イエロー現像装置327Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム319の外周面と上記転写ドラム315の外周面とが当接している部位にて転写帯電器313によって転写材上に転写される。転写ドラム315はそのまま回転を継続し、次の色（図4においてはマゼンタ）の転写に備える。

【0197】感光ドラム319は、上記除電用帯電器320により除電され、クリーニングブレードによるクリーニング手段321によってクリーニングされた後、再び一次帯電器323によって帯電され、次のマゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム319上にマゼンタ画像信号による像露光により静電潜像が形成される間に回転して、マゼンタ現像装置327Mを上述した所定の現像位置に配置せしめ、所定のマゼンタトナーにより現像を行う。引き続いて、上述したごときプロセスをそれぞれシアン色及びブラック色に対しても実施し、四色のトナー像の転写が終了すると、転写材上に形成された三色顔画像は各帯電器322及び314により除電され、上記グリッパ310による転写材の把持が解除されると共に、該転写材は、分離爪312によって転写ドラム315より分離され、搬送ベルト316で定着装置318に送られ、熱と圧力により定着され一連のフルカラープリントシーケンスが終了し、所要のフルカラープリント画像が転写材の一方の面に形成される。

【0198】次に、図5を参照しながら、他の画像形成方法を説明する。

【0199】図5に示す装置システムにおいて、現像器74-1、74-2、74-3、74-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又

は非磁性一成分現像方式によって感光体71に形成された静電荷像を現像し、各色トナー像が感光体71上に形成される。感光体71は $a-Si$ 、 $CdS$ 、 $ZnO_2$ 、 $OPC$ 、 $a-Si$ の様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体71は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。

【0200】感光体71としては、アモルファスシリコン感光層、又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0201】有機感光層としては、感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する、単一層型でもよく、又は、電荷輸送層を電荷発生層を成分とする機能分離型感光層であっても良い。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例の一つである。

【0202】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特に、転写性、クリーニング性が良く、クリーニング不良、感光体へのトナーの融着、外添剤のフィルム化が起りにくい。

【0203】帯電工程では、コロナ帯電器を用いる感光体71とは非接触である方式と、ローラ等を用いる接触型の方式がありいずれのものも用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化のために図5に示す如く接触方式のものが好ましく用いられる。

【0204】帯電ローラ72は、中心の芯金72bとその外周を形成した導電性弾性層72aとを基本構成とするものである。帯電ローラ72は、感光体71面に押圧力をもって圧接され、感光体71の回転に伴い従動回転する。

【0205】帯電ローラを用いた時の好ましいプロセス条件としては、ローラの当接圧が $5 \sim 500 \text{ g/cm}$ で、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いた時には、交流電圧 $= 0.5 \sim 5 \text{ kVpp}$ 、交流周波数 $= 50 \text{ Hz} \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 $= \pm 0.2 \sim \pm 1.5 \text{ kV}$ であり、直流電圧を用いた時には、直流電圧 $= \pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ である。

【0206】この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不必要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0207】接触帯電手段としての帯電ローラ及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜をもうけても良い。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）などが適用可能である。

【0208】感光体上のトナー像は、電圧（例えば、 $\pm 0.1 \sim \pm 5 \text{ kV}$ ）が印加されている中間転写体5に転写される。転写後の感光体表面は、クリーニングブレ

ド78を有するクリーニング手段79でクリーニングされる。

【0209】中間転写体75は、パイプ状の導電性芯金75bと、その外周面に形成した中抵抗の弾性体層75aからなる。芯金75bは、プラスチックのパイプに導電性メッキをほどこしたもので良い。

【0210】中抵抗の弾性体層75aは、シリコンゴム、テフロンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、EPDM（エチレンプロピレンジエンの3元共重合体）などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化すず、炭化ケイ素の如き導電性付与材を配合分散して電気抵抗値（体積抵抗率）を $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0211】中間転写体75は感光体71に対して並行に軸受けさせて感光体71の下面部に接触させて配設しており、感光体71と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0212】感光体71の面に形成担持された第1色のトナー像が、感光体71と中間転写体75とが接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体75に対する印加転写バイアスで転写ニップ域に形成された電界によって、中間転写体75の外面に対して順次中間転写されていく。

【0213】必要により、着脱自在なクリーニング手段80により、転写材へのトナー像の転写後に、中間転写体75の表面がクリーニングされる。中間転写体上にトナー像がある場合、トナー像を乱さないようにクリーニング手段80は、中間転写体表面から離される。

【0214】中間転写体75に対して並行に軸受けさせて中間転写体75の下面部に接触させて転写手段が配設され、転写手段77は例えば転写ローラ又は転写ベルトであり、中間転写体75と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写手段77は直接中間転写体75と接触するように配設されていても良く、またベルト等が中間転写体75と転写手段77との間に接触するように配置されても良い。

【0215】転写ローラの場合、中心の芯金77bとその外周を形成した導電性弾性層77aとを基本構成とするものである。

【0216】中間転写体及び転写ローラとしては、一般的な材料を用いることが可能である。中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値よりも転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写ローラへの印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写ローラの弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが特に好ましい。

【0217】中間転写体及び転写ローラの硬度は、J I

S-K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10〜40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写ローラの弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41〜80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付けを防止する上で好ましい。中間転写体と転写ローラの硬度が逆になると、転写ローラ側に凹部が形成され、中間転写体への転写材の巻き付きが発生しやすい。

【0218】転写手段77は中間転写体75と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材6は中間転写体5と転写手段77との間に搬送されると同時に転写手段77にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体75上のトナー像が転写材76の表面側に転写される。

【0219】転写用回転体の材質としては、帯電ローラと同様のものも用いることができ、好ましい転写のプロセス条件としては、ローラの当接圧が5〜500g/cmで、直流電圧が±0.2〜±10kVである。

【0220】例えば、転写ローラの導電性弾性層77bはカーボン等の導電材を分散させたポリウレタン、エチレンプロピレンジエン系三元共重合体(EPDM)等の体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の弾性体でつくられている。芯金77aには定電圧電源によりバイアスが印加されている。バイアス条件としては、±0.2〜±10kVが好ましい。

【0221】次いで転写材76は、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラとを基本構成とする定着器81へ搬送され、加熱ローラと加圧ローラ間を通過することによってトナー像が転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いても良い。

【0222】次に、図6に示す画像形成方法においては、感光体ドラム61に露光63の照射により形成された静電荷像は、矢印の方向へ回転する回転現像ユニット62に取り付けられた現像手段としての現像器62-1中に第1のカラートナー及びキャリアを有する二成分系現像剤により現像され、トナー画像が形成される。感光体ドラム61上のトナー画像は、グリッパー67によって転写ドラム66上に保持されている転写剤(記録材)Sに、転写帯電器68により転写される。

【0223】転写帯電器68には、コロナ帯電器又は接触帯電器が利用される。転写帯電器68にコロナ帯電器が使われる場合には、-10kV〜+10kVの電圧が印加され、転写電流は-500 $\mu$ A〜+500 $\mu$ Aである。転写ドラム66の外周面には保持部材が張設され、この保持部材はポリフッ化ビニリデン樹脂フィルムやポリエチレンテレフタレート(PEET)の如きフィルム状誘電体シートによって構成される。例えば、厚さ100 $\mu$ m〜200 $\mu$ m、体積抵抗 $10^{11} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ のシートが用

いられる。

【0224】次に2色目として回転現像ユニットが回転し、現像器62-2が感光ドラム61に対向する。そして現像器62-2中の第2のカラートナー及びキャリアを有する現像剤により現像され、このトナー画像も前記と同一の転写材(記録材)上に重ねて転写される。

【0225】更に3色目、4色目も同様に行なわれる。このように転写ドラム66は転写材(記録材)を把持したまま所定回数だけ回転し所定色数のトナー像が多重転写される。静電転写するための転写電流は、一色目<二色目<三色目<四色目の順に高めることが感光体ドラム1上に残る転写残留トナーを少なくするために好ましい。

【0226】転写電流を高くしすぎると、転写画像を乱すので好ましくない。ところが本発明のトナーは転写性に優れているので、転写電流を高くしなくとも、多重転写する際の二色目、三色目、四色目もしっかりと転写することができる。したがって、何色目の画像もきちんとして形成され、めりはりの利いた多色画像が得られる。更に、フルカラー画像においては、色再現に優れた美しい画像が得られる。しかも転写電流をそれほど高める必要もなくなるので転写工程における画像の乱れを少なくすることができる。また転写材を転写ドラム66から分離する際に、分離帯電器69により除電するが、転写電流が大きいと、転写材の転写ドラムへの静電吸着が大きくなり、分離する際の電流を大きくしないと分離できなくなる。そうすると、転写電流とは逆極性であるので、トナー像の乱れや転写材上からのトナーの飛散を生じ、画像形成装置機内を汚してしまう。本発明のトナーは転写が容易であるので、分離電流を大きくせずとも良く、分離を容易にすることができ、結果として分離時の画像の乱れや、トナー飛散を防止することができる。したがって本発明のトナーは、多重転写工程を有する多色画像、フルカラー画像を形成する画像形成方法に特に好ましく用いられる。

【0227】多重転写された転写材は、分離帯電器69により転写ドラム66より分離され、シリコンオイルを含浸しているウェッブを有する加熱加圧ローラ定着器70で定着され、定着時に加色混合されることにより、フルカラー画像となる。

【0228】現像機62-1〜62-4に供給される補給トナーは各色ごとに具備した補給ホッパーより、補給信号に基づいた一定量をトナー搬送ケーブルを経由して、回転現像ユニット62の中心にあるトナー補給筒に搬送され、各現像器に送られる。

【0229】次に、一成分系現像方法について説明する。本発明のトナーは磁性一成分現像方法、非磁性一成分現像方法の如き一成分現像方法に適用し得る。磁性一成分現像方法について、図7を参照しながら説明する。

【0230】図7において、現像スリーブ83の略右半

周面はトナー容器84内のトナー溜りに常時接触している、その現像スリーブ83面近傍のトナーTが現像スリーブ面にスリーブ内の磁気発生手段85の磁力で及び／又は静電気力により付着保持される。現像スリーブ83が回転駆動されるとそのスリーブ面の磁性トナー層が規制部材86の位置を通過する過程で各部略均一厚さの薄層磁性トナーT<sub>1</sub>として形成される。磁性トナーの帯電は主として現像スリーブ83の回転に伴うスリーブ面との摩擦接触によりなされ、現像スリーブ83上の上記磁性トナー薄層面は現像スリーブ83の回転に伴ない潜像保持体87側へ回転し、潜像保持体87と現像スリーブ83の最接近部である現像領域部Aを通過する。この通過過程で現像スリーブ83面側の磁性トナー薄層の磁性トナーがバイアス印加手段96により潜像保持体87と現像スリーブ83間に印加した直流と交流電圧による直流と交流電界により飛翔し、現像領域部Aの潜像保持体87面と、現像スリーブ83面との間（間隙α）を往復運動する。最終的には現像スリーブ83側の磁性トナーが潜像保持体87面の表面に潜像の電位パターンに応じて選択的に移行付着してトナー像T<sub>2</sub>が順次形成される。

【0231】現像領域部Aを通過して、磁性トナーが選択的に消費された現像スリーブ面はトナー容器84のトナー溜りへ再回転することにより磁性トナーの再供給を受け、現像領域部Aへ現像スリーブ83の磁性トナー薄層T<sub>1</sub>が面が移送され、繰り返し現像工程が行われる。

【0232】図7において用いられるトナー薄層化手段としての規制部材86は、スリーブと一定の間隙において配置される金属ブレード、磁性ブレードの如きドクターブレードである。あるいは、ドクターブレードの代りに、金属、樹脂、セラミック製のローラーを用いても良い。

【0233】さらにトナー薄層化規制部材として現像スリーブ（トナー担持体）表面に弾性力で当接する弾性ブレード（例えば、図8の80）、弾性ローラーを用いても良い。

【0234】弾性ブレード又は、弾性ローラを形成する材料としては、シリコンゴム、ウレタンゴム、NBRの如きゴム弾性体；ポリエチレンテレフタレート（PET）の如き合成樹脂弾性体；ステンレス、鋼、リン青銅の如き金属弾性体が使用できる。それらの複合体であっても良い。好ましくは、スリーブ当接部分はゴム弾性体あるいは樹脂弾性体が良い。

【0235】弾性ブレードを使用する場合の例を図8に示す。

【0236】弾性ブレード80上辺部側である基部は現像剤容器側に固定保持され、下辺部側を弾性ブレード80の弾性に抗して現像スリーブ89の順方向或いは逆方向にたわめ状態にして弾性ブレード80の内面側（逆方向の場合には外面側）を現像スリーブ89の表面に適度

の弾性押圧をもって当接させる。このような装置によると、環境の変動に対してもより安定に薄く、緻密なトナー層が得られる。

【0237】弾性ブレードを使用する場合、スリーブ、ブレード表面にトナーが融着し易いが、本発明トナーは離型性に優れ摩擦帯電性が安定しているので好ましく用いられる。

【0238】磁性一成分現像方法の場合、ブレード20とスリーブ19との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として、0.1kg/m以上、好ましくは0.3～2.5kg/m、更に好ましくは0.5～12kg/mが好ましい。

【0239】潜像保持体88と現像スリーブ89との間隙αは、例えば50～500μmに設定される。

【0240】現像スリーブ89上の磁性トナー層の層厚は、潜像保持体88と現像スリーブ89との間隙αよりも薄いことが最も好ましいが、場合により磁性トナー層を構成する磁性トナーの多数の穂のうち、一部は潜像保持体88に接する程度に磁性トナー層の層厚を規制してもよい。

【0241】現像スリーブ89は、潜像保持体88に対し、100～200%の周速で回転される。バイアス印加手段86による交番バイアス電圧は、ピークツーピークで0.1kV以上、好ましくは0.2～3.0kV、更に好ましくは0.3～2.0kVで用いるのが良い。交番バイアス周波数は、0.5～5.0kHz、好ましくは1/0～3.0kHz、更に好ましくは1.5～3.0kHzで用いられる。交番バイアス波形は、矩形波、サイン波、のこぎり波、三角波等の波形が適用できる。また、正、逆の電圧、時間の異なる非対称交流バイアスも利用できる。また直流バイアスを重畳するのも好ましい。

【0242】次に非磁性一成分現像を行なう場合の現像方法の一例を図9を参照しながら説明する。95は潜像保持体であり、潜像形成は図示しない電子写真プロセス手段又は静電記録手段により成される。94は現像スリーブであり、アルミニウムあるいはステンレスの如き非磁性スリーブからなる。

【0243】現像スリーブ94はアルミニウム、ステンレスの粗管をそのまま用いてもよいが、好ましくはその表面をガラスビーズの如き球形粒子を吹きつけて均一に粗したもののや、鏡面処理したもの、あるいは樹脂でコートしたものがよい。

【0244】トナーTはホッパー91に貯蔵されており、トナー塗布ローラ92によって現像スリーブ（トナー担持体）94上へ供給される。トナー塗布ローラ92として、多孔質弾性体（例えば軟質ポリウレタンフォーム等）の発泡材より成るローラーが好ましく用いられる。該ローラーを現像スリーブ94に対して、順または逆方向に0でない相対速度をもって回転させ、現像スリ



ープ94上へのトナー供給と共に、現像スリーブ94上の現像後のトナー（未現像トナー）のはぎ取りをも行う。この際、トナー塗布ローラー92の現像スリーブ94への当接幅（nip幅）は、トナーの供給及びはぎ取りのバランスを考慮すると、2.0～10.0mmが好ましく、4.0～6.0mmがより好ましい。トナーに対しストレスが付与され、トナーの劣化による凝集の増大、あるいは現像スリーブ94、トナー塗布ローラー92へトナーの融着、固着が生じやすくなるが、本発明トナーは、流動性、離型性に優れ、耐久安定性を有している

ので、図9に示す現像器においても好ましく用いられる。また、トナー塗布ローラー92のかわりに、ナイロン、レーヨンの如き樹脂繊維より成るブラシローラーを用いてもよい。図9に示す現像方法は、非磁性一成分トナーを使用する一成分現像方法において極めて有効である。

【0245】現像スリーブ94上に供給されたトナーは規制部材93によって薄層かつ均一に塗布される。トナー規制部材93は、弾性ブレード又は弾性ローラーで現像スリーブ94表面にトナーを圧接塗布する方法は特に好ましい。弾性ブレード又は弾性ローラーは、所望の極性にトナーを帯電するのに適した摩擦帯電系列の材質のものを

を用いることが好ましい。規制部材93は、シリコンゴム、ウレタンゴム、スチレンブタジエンゴムなどが好適である。さらに、ポリアミド、ポリイミド、ナイロン、メラミン、メラミン架橋ナイメロン、フェノール樹脂、フッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き有機樹脂層を規制部材93に設けても良い。

【0246】該弾性ブレード又は弾性ローラーと現像スリーブ94との当接圧力は、スリーブ母線方向の線圧として0.1～25kg/m、好ましくは0.5～12kg/mが有効であり、当接圧力を0.1～25kg/mに調整することで、トナーの凝集を効果的にほぐすことが可能になり、またトナーの摩擦帯電量を瞬時に立ち上げることが可能になる。

【0247】ブレードにより現像スリーブ94上にトナーを薄層コートする系においては、特に非磁性一成分現像方法においては、十分な画像濃度を得るために、現像スリーブ94は潜像保持体95に対し、100～300%の周速で回転される。好ましくは120～250%の周速で回転される。

【0248】現像スリーブ94上のトナー層の厚さを現像スリーブ94と潜像保持体95との対向空隙長よりも小さくし、この空隙に交番電界を形成することが好ましい。バイアス電源96により現像スリーブ94に交番電場または交番電場を直流電場を重ねた現像バイアスを印加することにより、現像スリーブ94上から潜像保持体95上へのトナーの移動を容易にし、更に良質の画像を得ることができる。トナーの各種物性及び現像、定

着、画質の評価方法について以下に説明する。

#### 【0249】トナーの粒度分布の測定

測定装置としては、コールターカウンターT A-111或いはコールターマルチサイザー11（コールター社製）を用いる。電解液は、1級塩化ナトリウムを用いて、約1%NaCl水溶液を調製する。例えば、

【0250】

【外27】

#### ISO TON<sup>®</sup>-11

（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。測定方法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として、界面活性剤（好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩）を、0.1～5mlを加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約1～3分間分散処理を行ない、前記測定装置により、アパーチャーとして100μmアパーチャーを用いて、トナー粒子の体積及び個数を各チャンネルごとに測定して、トナーの体積分布と個数分布とを算出する。それから、トナー粒子の体積分布から求めた重量基準のトナーの重量平均粒径（D<sub>4</sub>）（各チャンネルの中央値をチャンネル毎の代表値とする）を求める。

【0251】チャンネルとしては、2.00～2.52μm；2.52～3.17μm；3.17～4.00μm；4.00～5.04μm；5.04～6.35μm；6.35～8.00μm；8.00～10.08μm；10.08～12.70μm；12.70～16.00μm；16.00～20.20μm；20.20～25.40μm；25.40～32.00μm；32～40.30μmの13チャンネルを用いる。

【0252】トナー粒子の個数分布における変動係数Aは下記式から算出される。

【0253】変動係数A =  $[S/D_1] \times 100$

〔式中、Sは、トナー粒子の個数分布における標準偏差値を示し、D<sub>1</sub>は、トナー粒子の個数平均粒径（μm）を示す〕

#### 【0254】各環境におけるトナーの帯電量の測定

環境帯電量は各環境条件下にトナー及びキャリアを一昼夜放置した後、以下の方法により測定する。

【0255】例えば、常温常湿（23℃/60%RH）、高温/高湿（30℃/80%RH）、低温/低湿（15℃/10%RH）の環境下でブローオフ法に基づき、トナーの摩擦帯電量を測定する。

【0256】図1はトナーのトリボ電荷量を測定する装置の説明図である。先ず、底に500メッシュのスクリーン3のある金属製の測定容器2に摩擦帯電量を測定しようとするトナーとキャリアの重量比1：19の混合物を50～100ml容量のポリエチレン製のビンに入れ、5～10分間手で振盪し、該混合物（現像剤）約0.5～1.5gを入れ金属製のフタ4をする。このと

きの測定容器2全体の重量を秤り $W_1$  (g)とする。次に、吸引機1 (測定容器2と接する部分は少なくとも絶縁体)において、吸引口7から吸引し風量調節弁6を調整して真空計5の圧力を250 mmHgとする。この状態で充分、好ましくは2分間吸引を行いトナーを吸引除去する。このときの電位計9の電位をV (ボルト)とする。ここで8はコンデンサーであり容量をC (μF)とする。吸引後の測定容器全体の重量を秤り $W_2$  (g)とする。このトナーの摩擦帯電量 (mC/kg) は下式の如く計算される。

【0257】

【外28】

$$\text{トナーの摩擦帯電量 (mC/kg)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

【0258】現像スリーブ上のトナーの摩擦帯電量の測定

現像スリーブ上のトナーの摩擦帯電量は、吸引式ファラデーゲージ法を使用して求める。

【0259】この吸引式ファラデーゲージ法は、その外筒を現像スリーブ表面に押しつけて現像スリーブ上の一定面積上のトナーを吸引し、内筒のフィルターに採取してフィルターの重量増加分より、吸引したトナーの重量を計算することができる。それと同時に外部から静電的にシールドされた内筒に蓄積された電荷量を測定することによって、現像スリーブ上のトナーの摩擦帯電量を求めることができる方法である。

【0260】画像濃度

単位面積あたりのトナー重量0.60 mg/cm<sup>2</sup>での定着画像部の画像濃度をMacbeth RD918 (マクベス社製)を用いて測定した。

【0261】ハーフトーン部及びベタ部の画質

二成分現像の場合；耐久によるキャリア/ドラムへの汚染はベタ部画像に大きく影響することにより、得られた転写紙上画像のベタ部画質を目視判断にて、A、B、C、Dと評価した。

【0262】非磁性一成分の場合；耐久によるスリーブ上へのトナー融着や、トナーのコートムラはベタ部画像に大きく影響することにより、得られた転写紙上画像のベタ部画質を目視判断にてA、B、C、Dと評価した。

【0263】カブリの測定方法

カブリの測定は、東京電色社製のREFLECTOMETER MODEL TC-6DSを使用して測定し、シアントナー画像ではamberフィルターを使用し、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

【0264】カブリ (反射率) (%) = [標準紙の反射率 (%) ] - [ サンプルの非画像部の反射率 (%) ]

1. 2%以下をA、1. 2%を超え1. 6%以下をB、1. 6%を超え2. 0%以下をC、2. 0%を超えたものをDと評価した。

【0265】定着性、耐オフセット性

トナー粒子に対して、外添剤を適量外添しトナーを得る。得られたトナーの未定着画像は市販の複写機によって作成する。

【0266】上記トナーは、オイル塗布機能のない熱ローラー外部定着器によって、定着および耐オフセット性の評価をする。さらに、透明評価のための定着画像を得る。

【0267】このときのローラーの材質として上部ローラーおよび下部ローラーともに表面がフッ素系樹脂またはゴムとする。上ローラー及び下ローラーともに直径40 mmのものを使用し定着条件としては転写材がSK紙 (日本製紙社製) の場合にはニップ5. 5 mm、定着スピード120 mm/secとし、転写材がOHPシート (CG3300/3M社製) の場合にはニップ5. 5 mm、定着スピード35 mm/secとし、100℃から250℃の温度範囲内で5℃おきに温調をかけて行く。

【0268】定着性は、オフセットしていない画像を50 g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけシルボン紙 [Lenz Cleaning Paper "desper (R)" (Ozu Paper Co., Ltd.) ]で2回こすり、こすり前後の濃度低下率が10%未満になる温度を定着開始点とする。

【0269】耐オフセット性は目視でオフセットの出なくなる温度を低温非オフセット始点とし、温度を上げてオフセットの出ない最高温度を高温非オフセット終点とする。

【0270】透明性

OHPシート上に得られた定着画像の単位面積あたりの各トナーの量に対する透過率および曇り価 (ヘイズ) を測定し単位面積あたりのトナー重量0. 70 mg/cm<sup>2</sup>での数値を用い透明性を評価する。以下に透過率とヘイズの測定方法を記載する。

【0271】透過率の測定は、島津自記分光光度計UV2200 (島津製作所社製) を使用し、OHPフィルム単独の透過率を100%とし、

マゼンタトナーの場合；550 nm

イエロートナーの場合；410 nm

シアントナーの場合；650 nm

での最大吸収波長における透過率を測定する。

【0272】ヘイズ測定はヘイズメーターNDH300A (日本発色工業社製) を用いて測定する。

【0273】

【実施例】以下、合成例及び実施例により本発明をより詳細に説明する。

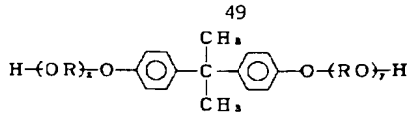
【0274】ポリエステル樹脂の比較合成例No. 1

・テレフタル酸 46 mol%

・下記式で示されるエーテル化ビスフェノールA 54 mol%

【0275】

50 【外29】



〔式中、Rはプロピレン基を示し、 $x+y$ は約2である。〕

【0276】温度計、攪拌器、リフラックスコンデンサー及び窒素ガス導入管を具備している四口フラスコに、上記ジカルボン酸、ジオール、触媒量のジブチルスズオキサイド及びヒドロキノンを入れ、四口フラスコに窒素ガスを通しながら徐々に四口フラスコを加熱して200℃まで上昇し、ジカルボン酸とジオールとの縮重合反応を行った。反応物の酸価が約2.5になった時点で加熱を停止し、徐々に冷却した。得られた線状の比較ポリエステル樹脂No. 1は、酸価が2.0であり、水酸基価が27.0であり、GPCによるMwが11700であり、Mnが5500であり、ガラス転移点が69℃であり、末端基定量法によるMn(cal.)が3870であった。

【0277】ポリエステル樹脂の合成例No. 1  
比較ポリエステル樹脂No. 1の100重量部を四口フラスコに入れ温度150℃に加熱後に、無水トリメリット酸1.7重量部を加え、徐々に加熱して比較ポリエステル樹脂No. 1のポリマーの末端がトリメリット酸で変性された変性ポリエステル樹脂No. 1を調製した。

【0278】変性ポリエステル樹脂No. 1は、酸価が9.5であり、水酸基価が22.0であり、GPCによるMwが12,000であり、Mnが5,700であり、ガラス転移点が70℃であり、末端基定量法によるMn(cal.)が3,560であった。

【0279】ポリエステル樹脂の比較合成例No. 2  
未変性のポリエステル  
比較合成例No. 1と同様にして酸価が9.5であり、水酸基価が19であり、GPCによるMwが12200であり、Mnが5800であり、ガラス点移転が70℃であり、末端基定量法によるMn(cal.)が390

0である比較ポリエステル樹脂No. 2を調製した。

【0280】ポリエステル樹脂の比較合成例No. 3  
無水トリメリット酸のかわりに、2価の無水コハク酸を使用する以外は、合成例No. 1と同様にして酸価が3.7であり、水酸基価が21であり、GPCによるMwが11000であり、Mnが5300であり、ガラス転移点が69℃であり、末端基定量法によるMn(cal.)が4540である比較ポリエステル樹脂No. 3を調製した。

10 【0281】ポリエステル樹脂の比較合成例No. 4  
テレフタル酸、エーテル化ビスフェノールA及び無水トリメリット酸の量比を変えることを除いて、合成例No. 1と同様にして、酸価が2.1であり、水酸基価が26であり、GPCによるMwが14800であり、Mnが6170であり、ガラス転移点が77℃であり、末端基定量法によるMn(cal.)が3990である比較ポリエステル樹脂No. 4を調製した。

【0282】ポリエステル樹脂の比較合成例No. 5  
テレフタル酸、エーテル化ビスフェノールA及び無水トリメリット酸の量比を変えることを除いて、合成例No. 1と同様にして、酸価が36.0であり、水酸基価が15.5であり、GPCによるMwが13000であり、Mnが5500であり、ガラス転移点が71℃であり、末端基定量法によるMn(cal.)が2180である比較ポリエステル樹脂No. 5を調製した。

【0283】ポリエステル樹脂の合成例Nos. 2乃至9  
比較合成例No. 1と同様にして線状のポリエステル樹脂を調製し、次いで合成例No. 1と同様にして多価カルボン酸で変性した変性ポリエステル樹脂Nos. 2乃至9を調製した。各ポリエステル樹脂の物性を第1表に示す。

【0284】

【表1】

第1表

ポリ エス テル 樹脂 Nos.	変性前のポリエステル樹脂の物性								変性後のポリエステル樹脂の物性							
	酸価 (mg KOH /g)	水酸基 価 (mg/ KOH /g)	Mw	Mn	Mw /Mn	Tg (°C)	Mn (cal.)	Mn - Mn (cal.)	酸 価 (mg KOH /g)	水酸基 価 (mg KOH /g)	Mw	Mn	Mw /Mn	Tg (°C)	Mn (cal.)	Mn - Mn (cal.)
1	2.0	27.0	11700	5500	2.1	69	3870	1630	9.5	22.0	12000	5700	2.1	70	3560	2140
2	3.0	26.0	12000	5400	2.2	70	3870	1530	7.5	23.0	13000	5600	2.3	71	3680	1920
3	3.5	28.0	10500	4500	2.3	68	3560	940	8.5	25.0	1150	4450	2.5	69	3250	1200
4	2.5	29.0	9200	3650	2.5	63	3560	90	10.0	24.0	9500	3750	2.5	64	3300	450
5	2.4	27.5	14500	5800	2.5	89	3750	2050	10.2	21.5	15000	6000	2.5	91	3540	2460
6	3.5	23.7	52000	26000	2.0	75	4130	21870	11.6	20.4	56000	26500	2.1	78	3510	22990
7	2.4	35.0	5500	4000	1.4	65	3000	1000	15.9	28.0	5800	4500	1.3	66	2560	1940
8	1.9	27.2	39650	6500	6.1	74	3860	2640	9.9	20.8	41480	6800	6.1	76	3650	3150
9	2.1	26.9	11800	5700	2.1	70	3870	1830	9.8	20.4	12100	5800	2.1	72	3720	2080

(注) ポリエステル樹脂No.9は変性のための多価カルボン酸として無水ピロメリット酸を使用した。

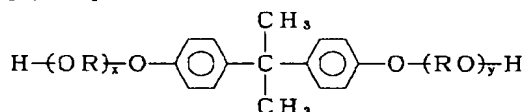
【0285】ポリエステル樹脂の比較合成例No. 6

・テレフタル酸 44mol%

・下記式で示されるエーテル化ビスフェノールA 54mol%

【0286】

【外30】



30

\*

第2表

比較 ポリ エス テル 樹脂 Nos.	変性前のポリエステル樹脂の物性								変性後のポリエステル樹脂の物性							
	酸価 (mg KOH /g)	水酸基 価 (mg/ KOH /g)	Mw	Mn	Mw /Mn	Tg (°C)	Mn (cal.)	Mn - Mn (cal.)	酸 価 (mg KOH /g)	水酸基 価 (mg KOH /g)	Mw	Mn	Mw /Mn	Tg (°C)	Mn (cal.)	Mn - Mn (cal.)
1	2.0	27.0	11700	5500	2.1	69	3870	1630	-	-	-	-	-	-	-	-
2	9.5	19.0	12200	5800	2.1	70	3900	1900	-	-	-	-	-	-	-	-
3	2.0	27.0	11700	5500	2.1	69	3870	1630	3.7	21.0	11000	5300	2.1	69	4540	760
4	1.9	27.2	14500	6000	2.4	77	3860	2140	2	26	14800	6170	2.4	77	3990	2180
5	25.0	20.5	12000	5400	2.2	70	2470	2930	36.0	15.5	13000	5500	2.4	71	2180	3320
6	2.0	27.0	20500	5000	4.1	69	1130	3870	-	-	-	-	-	-	-	-

【0289】実施例1

反応容器中のイオン交換水750重量部に、0.1M-

Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>水溶液500重量部を投入し、65℃に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用

いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.5M \* (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を含む水系媒体を調製した。  
-CaCl<sub>2</sub>、水溶液85重量部を徐々に添加し、Ca、\*

・スチレン	165重量部
・n-ブチルアクリレート	34重量部
・着色剤(C. I. Pigment Blue15:3)	13重量部
・極性樹脂(ポリエステル樹脂No. 1)	15重量部
・負荷電性制御剤(ジ- <i>n</i> -ブチルサリチル酸のアルミニウム化合物)	3重量部
・離型剤(エステルワックスNo. 1)	40重量部
・架橋剤(ジビニルベンゼン)	0.4重量部

【0290】別容器中で上記材料を65℃に加温し、TK方式ホモミキサー(特殊機工業製)を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分解した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)12重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0291】反応容器中の前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、65℃、N<sub>2</sub>雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで5分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ65℃で6時間、さらに85℃に

昇温し、10時間反応させた。  
【0292】重合反応終了後、反応容器を冷却し、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、シアントナー粒子を得た。このシアントナー粒子の断面をTEMにより観測したところ、図2に示すように離型剤が外殻樹脂で良好に内包化されていることが認識できた。シアントナー粒子には、結着樹脂であるスチレン-n-ブチルアクリレート共重合体100重量部当りポリエステル樹脂が約7.5重量部、エステルワックスが約20重量部含有されていた。

【0293】得られたシアントナー粒子100重量部と、BET法による比表面積が100m<sup>2</sup>/gである疎水性酸化チタン微粉体1.5重量部とを混合し、負摩擦帯電性のシアントナーNo. 1を得た。得られたシアントナーのNo. 1の重量平均粒径は6.4μmであった。

【0294】シアントナーNo. 1の各物性を第3表に示す。

【0295】市販のデジタルフルカラー複写機(CLC500, キヤノン製)の各色の現像器を図9に示す非磁性一成分現像用の現像器に改造した改造機にシアントナーNo. 1を導入し、画出し試験を行った。

【0296】現像スリーブ94としてアルミニウム製の円筒(直径20mm)を使用し、トナー塗布ローラ92として芯金上に軟質ポリウレタンホーム層を有する弾性ローラ(直径16mm)を使用し、トナー規制部材93として、リン青銅ベース板にウレタンゴム層を接着し、現像スリーブ94と対向する面側をナイロン樹脂でコートした弾性ブレードを使用した。現像スリーブ94を周速103mm/secで矢印の方向に回転させ、トナー

10 塗布ローラ92を周速55mm/secで時計の針と同方向に回転させ、潜像保持体95であるOPC感光ドラムを周速60mm/secで回転させ、バイアス電源96により直流バイアス-300V、交番バイアスV<sub>p</sub>1800、周波数2000Hzを現像スリーブ94に印加して現像を行い、各評価を行った。

【0297】評価結果を第5-1~5表に示す。

【0298】さらに、静電荷量の現像によって現像スリーブ上のトナーが消費されないように、OPC感光ドラムの回転を止め、現像スリーブ94及びトナー塗布ローラ92を回転し、弾性ブレードと現像スリーブとの間にトナーの凝集体が生成することによるトナーの塗布ムラの発生の有無を経時的に目視により観察した。シアントナーNo. 1の場合は、現像スリーブを1万回転させても現像スリーブ上にトナーの塗布ムラは発生しなかった。

#### 【0299】実施例2乃至9

極性樹脂としてポリエステル樹脂Nos. 乃至9を使用する以外は、実施例1と同様にしてシアントナーNos. 2乃至9を調製した。各トナーの物性を第3表に示す。

【0300】各シアントナーを使用して実施例1と同様にして評価試験を行った。評価結果を第5-1~5表に示す。

#### 【0301】比較例1乃至6

極性樹脂として比較ポリエステル樹脂Nos. 1乃至6を使用する以外は、実施例1と同様にして比較シアントナーNos. 1乃至6を調製した。各トナーの物性を第3表に示す。

【0302】各比較シアントナーを使用して実施例1と同様にして評価試験を行った。評価結果を第5-1~5表に示す。

#### 【0303】実施例10乃至15

離型剤として第4表に示すワックスを使用することを除いて、実施例1と同様にしてシアントナーNos. 10乃至15を調製した。各トナーの物性を第3表に示す。各シアントナーを使用して、実施例1と同様にして評価試験を行った。評価結果を第5-1~5表に示す。

【0304】

【表3】

第3表

	重量平均 粒径 ( $\mu\text{m}$ )	変動係数 (%)	凝集度 (%)	トルエン 不溶分 (重量%)	SP-1	摩擦帯電量 (mC/Kg)		
						常温常湿 (23℃,60%RH)	高温高湿 (30℃,80%RH)	低温低湿 (15℃,10%RH)
シアントナーNo.1	6.5	27	5.0	15.6	113	-40	-30	-55
シアントナーNo.2	6.5	27	5.5	16.3	112	-37	-26	-52
シアントナーNo.3	6.7	28	5.7	16.2	115	-39	-27	-54
シアントナーNo.4	6.6	26	6.1	15.4	117	-42	-31	-57
シアントナーNo.5	6.8	27	5.5	16.7	112	-43	-33	-58
シアントナーNo.6	6.4	28	5.8	16.3	113	-44	-34	-58
シアントナーNo.7	6.3	29	7.1	16.9	121	-45	-33	-62
シアントナーNo.8	6.9	26	7.8	16.3	120	-42	-31	-58
シアントナーNo.9	6.5	27	8.1	16.6	121	-41	-30	-58
シアントナーNo.10	6.4	28	7.2	16.9	114	-40	-30	-55
シアントナーNo.11	6.5	29	6.8	16.7	113	-41	-29	-56
シアントナーNo.12	6.6	26	5.9	17.1	111	-40	-28	-56
シアントナーNo.13	6.7	28	13.1	16.8	126	-38	-27	-54
シアントナーNo.14	6.9	29	23.7	16.2	127	-37	-26	-53
シアントナーNo.15	6.9	29	27.4	16.1	128	-38	-27	-54
比較シアントナーNo.1	8.1	45	31.1	17.1	138	-20	-8	-31
比較シアントナーNo.2	7.8	59	41.8	16.1	133	-41	-30	-60
比較シアントナーNo.3	6.0	58	45.7	16.5	140	-30	-29	-46
比較シアントナーNo.4	8.4	44	33.1	16.2	131	-19	-7	-30
比較シアントナーNo.5	8.6	48	38.5	16.8	138	-55	-40	-79
比較シアントナーNo.6	8.9	47	36.7	16.8	136	-18	-6	-29

【0305】

\* \* 【表4】

第4表

離型剤	組成	重量平均分子量 (Mw)	数平均分子量 (Mn)	融点 (℃)	粘度 (cP s)	SP値
エステルワックスNo.1 (実施例1)	離型剤No.5に示すエ ステル化合物を主成分と する。	650	540	73	3.8	8.6
エステルワックスNo.2 (実施例10)	離型剤No.11に示すエ ステル化合物を主成分と する。	850	710	80	3.8	8.8
エステルワックスNo.3 (実施例11)	離型剤No.12に示すエ ステル化合物を主成分と する。	690	580	75	3.6	8.8
エステルワックスNo.4 (実施例12)	離型剤No.1に示すエ ステル化合物を主成分と する。	850	710	71	3.7	9.1
パラフィンワックス (実施例13)	日本せいらう社製 PF155	800	500	70	5.6	8.3
ポリエチレンワックス (実施例14)	ヘキスト社製PE130	6000	1200	125	50	8.4
ポリプロピレンワックス (実施例15)	三洋化成社製ビスコ ール550P	14000	4600	139	560	8.4

【0306】

【表5】

第5-1表

実施例及び比較例	トナー	定着開始点 (℃)	低温非オフセッ ト始点 (℃)	高温非オフセッ ト終点 (℃)	OHPフィルムの定着画像	
					透過率 (%)	ヘイズ
実施例1	シアントナーNo.1	150	150	230	70	22
実施例2	シアントナーNo.2	150	150	230	70	23
実施例3	シアントナーNo.3	150	150	230	68	22
実施例4	シアントナーNo.4	150	150	230	68	23
実施例5	シアントナーNo.5	165	165	240	67	24
実施例6	シアントナーNo.6	150	155	235	66	23
実施例7	シアントナーNo.7	150	150	230	65	23
実施例8	シアントナーNo.8	150	150	230	67	23
実施例9	シアントナーNo.9	150	150	230	68	21
実施例10	シアントナーNo.10	150	150	230	67	24
実施例11	シアントナーNo.11	150	150	230	65	22
実施例12	シアントナーNo.12	150	150	230	68	25
実施例13	シアントナーNo.13	150	150	230	51	40
実施例14	シアントナーNo.14	150	155	240	43	48
実施例15	シアントナーNo.15	150	160	245	40	53
比較例1	比較シアントナーNo.1	150	150	210	68	21
比較例2	比較シアントナーNo.2	150	150	200	66	24
比較例3	比較シアントナーNo.3	150	150	200	65	22
比較例4	比較シアントナーNo.4	150	150	210	67	24
比較例5	比較シアントナーNo.5	150	150	210	64	23
比較例6	比較シアントナーNo.6	150	150	210	68	21

【0307】

\* \* 【表6】

第5-2表 常温常湿環境下

実施例及び比較例	トナー	現像スリーブ上のトナーの塗布ムラの発生の有無				
		1000回転	3000回転	5000回転	8000回転	10000回転
実施例1	シアントナーNo.1	なし	なし	なし	なし	なし
実施例2	シアントナーNo.2	なし	なし	なし	なし	なし
実施例3	シアントナーNo.3	なし	なし	なし	なし	なし
実施例4	シアントナーNo.4	なし	なし	なし	なし	あり
実施例5	シアントナーNo.5	なし	なし	なし	なし	なし
実施例6	シアントナーNo.6	なし	なし	なし	なし	あり
実施例7	シアントナーNo.7	なし	なし	なし	なし	なし
実施例8	シアントナーNo.8	なし	なし	なし	なし	あり
実施例9	シアントナーNo.9	なし	なし	なし	なし	なし
実施例10	シアントナーNo.10	なし	なし	なし	なし	なし
実施例11	シアントナーNo.11	なし	なし	なし	なし	なし
実施例12	シアントナーNo.12	なし	なし	なし	なし	なし
実施例13	シアントナーNo.13	なし	なし	なし	あり	—
実施例14	シアントナーNo.14	なし	なし	なし	あり	—
実施例15	シアントナーNo.15	なし	なし	なし	あり	—
比較例1	比較シアントナーNo.1	あり	—	—	—	—
比較例2	比較シアントナーNo.2	なし	あり	—	—	—
比較例3	比較シアントナーNo.3	あり	あり	—	—	—
比較例4	比較シアントナーNo.4	あり	—	—	—	—
比較例5	比較シアントナーNo.5	なし	あり	—	—	—
比較例6	比較シアントナーNo.6	あり	—	—	—	—

【0308】

【表7】

第5-3表 常温常湿環境下

実施例 及び 比較例	トナー	初 期					2万枚耐久後				
		画像濃度	ハートン部 の画質	ベタ画像 部の画質	カブリ (%)	現像スリーブ のトナーの残量 [μC/Kg]	画像濃度	ハートン部 の画質	ベタ画像 部の画質	カブリ (%)	現像スリーブ のトナーの残量 [μC/Kg]
実施例1	シアントナーNo.1	1.55	A	A	A	-25	1.55	A	A	A	-24
実施例2	シアントナーNo.2	1.54	A	A	A	-23	1.54	A	A	A	-22
実施例3	シアントナーNo.3	1.53	A	A	A	-24	1.53	A	A	A	-23
実施例4	シアントナーNo.4	1.53	A	A	A	-26	1.52	A	A	B	-24
実施例5	シアントナーNo.5	1.54	A	A	A	-27	1.53	A	A	B	-25
実施例6	シアントナーNo.6	1.51	A	A	A	-27	1.50	A	A	B	-25
実施例7	シアントナーNo.7	1.53	A	A	A	-26	1.52	A	A	B	-23
実施例8	シアントナーNo.8	1.52	A	A	A	-25	1.51	A	A	B	-22
実施例9	シアントナーNo.9	1.54	A	A	A	-24	1.53	A	A	B	-22
実施例10	シアントナーNo.10	1.52	A	A	A	-25	1.51	A	A	B	-22
実施例11	シアントナーNo.11	1.52	A	A	A	-24	1.51	A	A	B	-21
実施例12	シアントナーNo.12	1.52	A	A	A	-23	1.51	A	A	B	-20
実施例13	シアントナーNo.13	1.50	A	A	B	-23	1.50	A	A	B	-20
実施例14	シアントナーNo.14	1.50	A	A	B	-23	1.50	A	A	B	-20
実施例15	シアントナーNo.15	1.49	A	A	B	-22	1.49	A	A	B	-20
比較例1	比較シアントナーNo.1	1.43	C	C	C	-15	1.45	D	D	D	-11
比較例2	比較シアントナーNo.2	1.40	B	B	B	-18	1.30	C	C	C	-25
比較例3	比較シアントナーNo.3	1.38	B	B	B	-19	1.42	C	C	C	-12
比較例4	比較シアントナーNo.4	1.33	C	C	C	-14	1.38	D	D	D	-10
比較例5	比較シアントナーNo.5	1.38	B	B	B	-18	1.21	C	C	C	-26
比較例6	比較シアントナーNo.6	1.31	C	C	C	-14	1.37	D	D	D	-10

【0309】

\* \* 【表8】

第5-4表 高温高湿環境下

実施例 及び 比較例	トナー	初 期					2万枚耐久後				
		画像濃度	ハートン部 の画質	ベタ画像 部の画質	カブリ (%)	現像スリーブ のトナーの残量 [μC/Kg]	画像濃度	ハートン部 の画質	ベタ画像 部の画質	カブリ (%)	現像スリーブ のトナーの残量 [μC/Kg]
実施例1	シアントナーNo.1	1.55	A	A	A	-15	1.56	A	A	A	-14
実施例2	シアントナーNo.2	1.54	A	A	A	-14	1.55	A	A	A	-13
実施例3	シアントナーNo.3	1.53	A	A	A	-14	1.54	A	A	A	-13
実施例4	シアントナーNo.4	1.53	A	A	A	-16	1.54	A	A	B	-14
実施例5	シアントナーNo.5	1.54	A	A	A	-17	1.55	A	A	B	-15
実施例6	シアントナーNo.6	1.51	A	A	A	-17	1.52	A	A	B	-15
実施例7	シアントナーNo.7	1.53	A	A	A	-16	1.54	A	A	B	-13
実施例8	シアントナーNo.8	1.52	A	A	A	-15	1.53	A	A	B	-13
実施例9	シアントナーNo.9	1.54	A	A	A	-14	1.55	A	A	B	-12
実施例10	シアントナーNo.10	1.52	A	A	A	-15	1.53	A	A	B	-13
実施例11	シアントナーNo.11	1.52	A	A	A	-14	1.53	A	A	B	-11
実施例12	シアントナーNo.12	1.52	A	A	A	-13	1.53	A	A	B	-11
実施例13	シアントナーNo.13	1.50	A	A	B	-13	1.51	A	A	B	-11
実施例14	シアントナーNo.14	1.50	A	A	B	-13	1.51	A	A	B	-11
実施例15	シアントナーNo.15	1.49	A	A	B	-13	1.50	A	A	B	-11
比較例1	比較シアントナーNo.1	1.03	D	D	D	-8	1.08	D	D	D	-4
比較例2	比較シアントナーNo.2	1.18	C	C	B	-11	1.23	D	D	C	-9
比較例3	比較シアントナーNo.3	1.17	C	C	C	-10	1.22	D	D	C	-9
比較例4	比較シアントナーNo.4	1.10	D	D	D	-7	1.17	D	D	D	-3
比較例5	比較シアントナーNo.5	1.20	C	C	B	-11	1.24	D	D	C	-9
比較例6	比較シアントナーNo.6	1.01	D	D	D	-6	1.10	D	D	D	-2

【0310】

【表9】



第5-6表 低温低湿環境下

実施例 及び 比較例	トナー	初 期					2万枚耐久後				
		画像濃度	ハートン部の 画質	ベタ画像 部の画質	カブリ (%)	動スリープレ ートの電荷 量(mC/kg)	画像濃度	ハートン部の 画質	ベタ画像 部の画質	カブリ (%)	現像スリープ レートの電荷 量(mC/kg)
実施例1	シアントナーNo.1	1.55	A	A	A	-33	1.55	A	A	A	-34
実施例2	シアントナーNo.2	1.54	A	A	A	-31	1.54	A	A	A	-32
実施例3	シアントナーNo.3	1.53	A	A	A	-31	1.53	A	A	A	-32
実施例4	シアントナーNo.4	1.53	A	A	A	-33	1.52	A	A	B	-35
実施例5	シアントナーNo.5	1.54	A	A	A	-34	1.53	A	A	B	-36
実施例6	シアントナーNo.6	1.51	A	A	A	-34	1.51	A	A	B	-36
実施例7	シアントナーNo.7	1.53	A	A	A	-33	1.52	A	A	B	-35
実施例8	シアントナーNo.8	1.52	A	A	A	-32	1.51	A	A	B	-35
実施例9	シアントナーNo.9	1.54	A	A	A	-32	1.53	A	A	B	-35
実施例10	シアントナーNo.10	1.52	A	A	A	-31	1.51	A	A	B	-34
実施例11	シアントナーNo.11	1.52	A	A	A	-31	1.51	A	A	B	-34
実施例12	シアントナーNo.12	1.52	A	A	A	-31	1.51	A	A	B	-34
実施例13	シアントナーNo.13	1.50	A	A	B	-30	1.50	A	A	B	-33
実施例14	シアントナーNo.14	1.50	A	A	B	-30	1.49	A	A	B	-33
実施例15	シアントナーNo.15	1.49	A	A	B	-30	1.49	A	A	B	-33
比較例1	比較シアントナーNo.1	1.20	C	C	C	-25	1.23	C	C	D	-18
比較例2	比較シアントナーNo.2	0.87	D	D	D	-50	0.51	D	D	D	-80
比較例3	比較シアントナーNo.3	1.18	C	C	C	-26	1.24	C	C	D	-17
比較例4	比較シアントナーNo.4	1.21	C	C	C	-26	1.25	C	C	D	-18
比較例5	比較シアントナーNo.5	0.93	D	D	D	-51	0.43	D	D	D	-87
比較例6	比較シアントナーNo.6	1.18	C	C	C	-27	1.21	C	C	D	-18

## 【0311】実施例16乃至18

着色剤としてC. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントレッド202、又はグラフトカーボンブラックを使用する以外は、実施例1と同様にしてイエロートナー、マゼンタトナー及びブラクトナーを調製した。シアントナーNo. 1及び各トナー7重量部とシリコーン樹脂コート磁性フェライトキャリア93重量部とをそれぞれ混合して、各色用の二成分系現像剤を調製した。各色トナーの物性を第6表に示す。二成分系現像剤を市販のデジタルフルカラー複写機(CLC-500、キヤノン製)の改造機に導入し、トナーを逐次供給しながらフルカラーモードで評価試験を行った。オリジナルフルカラー画像と同様な良好なフルカラー定着画像が得られた。

【0312】評価結果を第7表及び第8表に示す。

## 【0313】比較例7乃至9

比較ポリエステル樹脂No. 1を使用し、着色剤として

C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントレッド202、又はグラフトカーボンブラックを使用する以外は、比較例1と同様にして比較イエロートナー、比較マゼンタトナー及び比較ブラクトナーを調製した。比較シアントナーNo. 1及び各色トナー7重量部とシリコーン樹脂コート磁性フェライトキャリア93重量部とをそれぞれ混合して、各色用の二成分系現像剤を調製した。各色トナーの物性を第6表に示す。二成分系現像剤を市販のデジタルフルカラー複写機(CLC-500、キヤノン製)の改造機に導入し、トナーを逐次供給しながら常温常湿環境下で評価試験を行った。

【0314】評価結果を第7表及び第8表に示す。

【0315】本発明の各色トナーを使用した場合と比較して、オリジナル画像の再現性に劣っていた。

【0316】

【表10】

第6表

	重量平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	変動係数 (%)	凝集度 (%)	トルエン 不溶分 (重量%)	SF-1	摩擦帯電量 (mC/Kg)		
						常温常湿 (23℃, 60% RH)	高温高湿 (30℃, 80% RH)	低温低湿 (15℃, 10% RH)
イエロートナー	6.5	27	4.9	15.7	110	-37	-27	-50
マゼンタトナー	6.5	26	5.1	15.5	112	-40	-31	-54
ブラックトナー	6.5	22	5.0	15.0	109	-35	-26	-51
比較イエロートナー	8.1	44	31.0	17.1	138	-20	-8	-31
比較マゼンタトナー	8.2	46	32.0	16.8	133	-21	-7	-30
比較ブラックトナー	8.3	44	33.3	17.5	137	-20	-8	-31

【0317】

\* \* 【表11】

第7表 フルカラーモード

トナー	定着開始点 (℃)	低温非オフセット 始点 (℃)	高温非オフセット 終点 (℃)
シアントナーNo.1	150	150	230
イエロートナー	150	150	230
マゼンタトナー	150	150	230
ブラックトナー	150	150	230
比較シアントナーNo.1	150	150	210
比較イエロートナー	150	150	210
比較マゼンタトナー	150	150	210
比較ブラックトナー	150	150	210

【0318】

【表12】

第8表 フルカラーモード

ト ナ ー	初 期				5000枚耐久後			
	画像濃度	ハーフトーン部の画質	ベタ画像部の画質	カブリ(%)	画像濃度	ハーフトーン部の画質	ベタ画像部の画質	カブリ(%)
シアントナー№1	1.55	A	A	A	1.55	A	A	A
イエロートナー	1.55	A	A	A	1.55	A	A	A
マゼンタトナー	1.54	A	A	A	1.54	A	A	A
ブラックトナー	1.54	A	A	A	1.54	A	A	A
比較シアントナー№1	1.43	C	C	C	1.45	D	D	D
比較イエロートナー	1.40	C	C	C	1.40	D	D	D
比較マゼンタトナー	1.41	C	C	C	1.40	D	D	D
比較ブラックトナー	1.40	C	C	C	1.39	D	D	D

## 【0319】

【発明の効果】本発明のトナーは、上記極性樹脂ならびに上記離型剤を用いることによって、流動性に優れ転写性良好であり、トナーの帯電量が良好であり、耐久時における現像性（トナー帯電性、画像濃度）や転写性に優れ、また、低温定着性かつ耐高温オフセット性に優れ、OHP透明性に優れた高品質のトランスペアレンシー画像を提供することができ、さらに、離型剤をローラーに塗布することなく定着することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】トナーのトリボ電荷量を測定する装置の概略的説明図である。

【図2】離型剤が外殻樹脂に内包化されているトナー粒子の断面の模式図である。

【図3】本発明のトナーが適用され得る現像装置の概略図である。

【図4】フルカラー又はマルチカラーの画像形成方法を説明するための概略図である。

【図5】他の画像形成方法を説明するための概略図である。

【図6】他の画像形成方法を説明するための概略図である。

【図7】他の画像形成方法を説明するための概略図である。

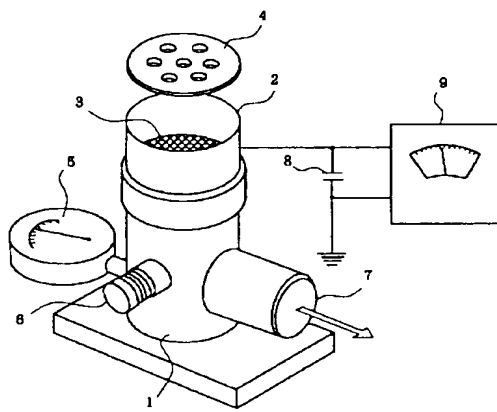
【図8】現像装置の一例を示す概略図である。

【図9】他の現像装置の一例を示す概略図である。

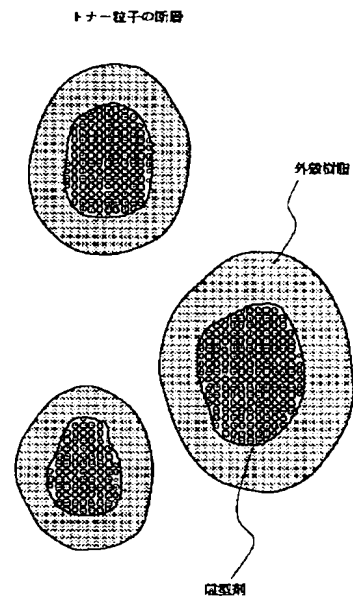
## 【符号の説明】

- 31 現像剤担持体（現像スリーブ）
- 32 現像剤規制部材
- 33 静電荷像保持体（感光ドラム）
- 45 加熱ローラ
- 46 加圧ローラ

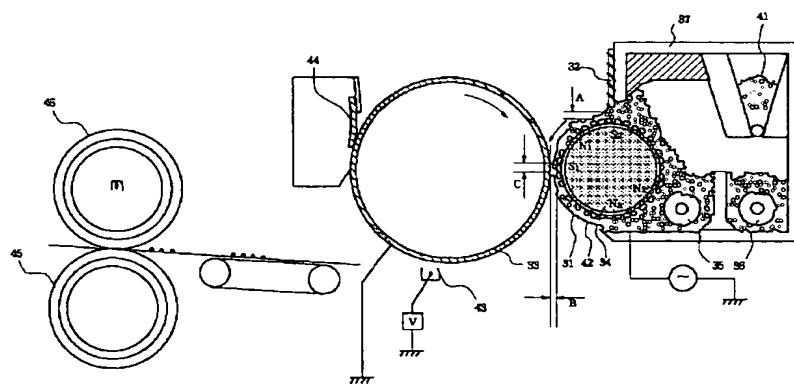
【図1】



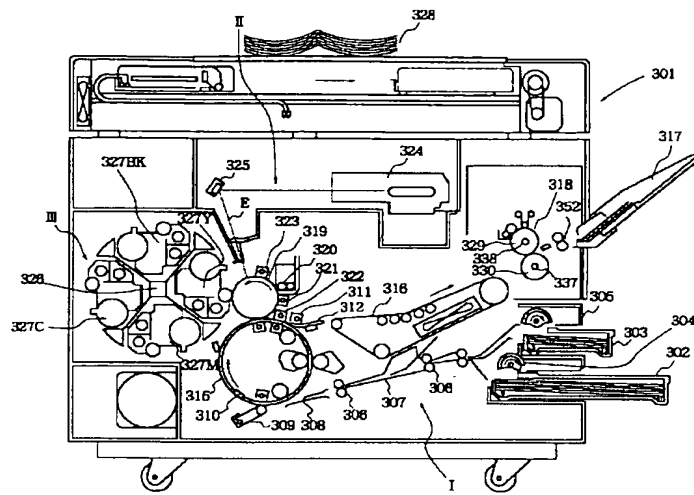
【図2】



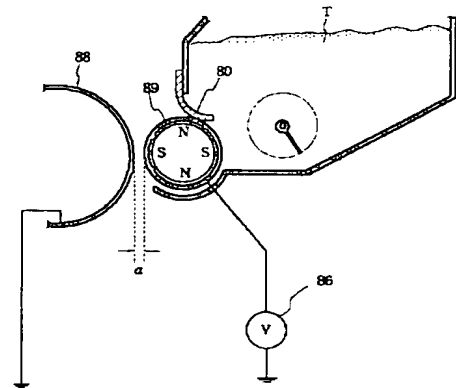
【図3】



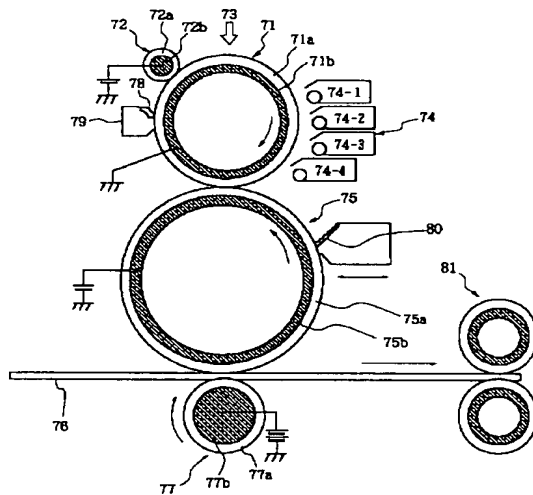
【図4】



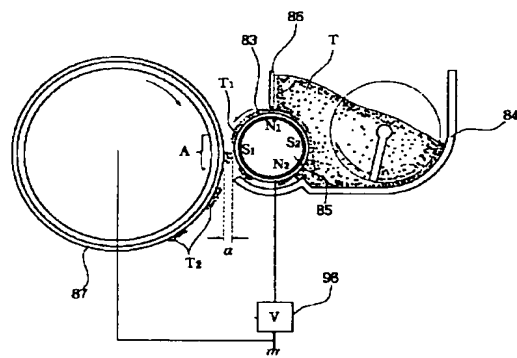
【図8】



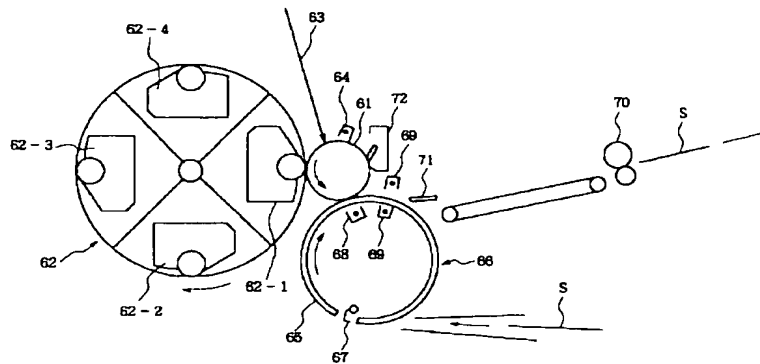
【図5】



【図7】



【図6】



【図9】

